

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



527702

(43) Date de la publication internationale
25 mars 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/024681 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C07C 329/16, 69/78, 329/18, C07D
207/26, 209/12, 209/48, C07C 327/36, 233/13, 233/69,
C07D 317/36, 319/06, 339/06, C07F 7/08, 9/40

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/002697

(22) Date de dépôt international :

11 septembre 2003 (11.09.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02/11261 11 septembre 2002 (11.09.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse le Gallo,
F-92510 Boulogne Billancourt (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ZARD,
Samir [FR/FR]; 6, impasse des 4 vents, F-91190
Gif-sur-Yvette (FR). GAGOSZ, Fabien [FR/FR]; 9, rue
Pasteur, F-92120 Montrouge (FR). TOURNIER, Lucie
[FR/FR]; 27, boulevard Diderot, F-75012 Paris (FR).

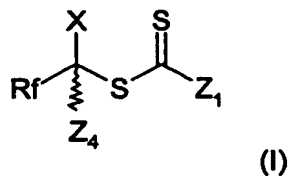
(74) Mandataires : BERNASCONI, Jean etc.; Cabinet
LAVOIX, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris
(FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

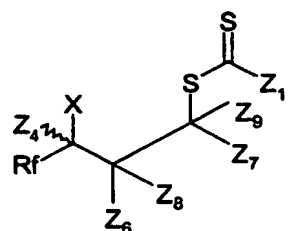
[Suite sur la page suivante]

(54) Title: NOVEL COMPOUNDS COMPRISING A THIOCARBONYL-SULFANYL GROUP, WHICH CAN BE USED FOR
THE RADICAL SYNTHESIS OF ALPHA-PERFLUOROALKYLAMINES

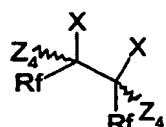
(54) Titre : NOUVEAUX COMPOSES COMPRENANT UN GROUPEMENT THIOCARBONYLSULFANYLE UTILES POUR
LA SYNTHÈSE DE COMPOSES α -PERFLUOROALKYLAMINES PAR VOIE RADICALEIRE



Formule (I)



Formule (II)



Formule (VIII)

(57) Abstract: The invention relates to compounds having general formula (I), the preparation method thereof and the use of same in radical organic synthesis. The invention also relates to compounds having formula (II), the preparation method thereof and a method of preparing compounds having formula (VIII).

(57) Abrégé : L'invention a trait à des composés de formule générale (I), leur procédé de préparation, et leur utilisation en synthèse organique radicalaire. L'invention vise également des composés de formule (II), leur procédé de préparation ainsi qu'un procédé de préparation de composés de formule (VIII).



(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

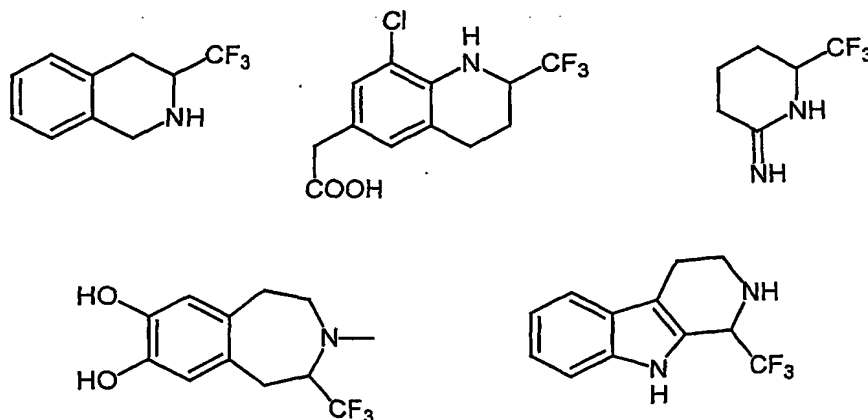
NOUVEAUX COMPOSES COMPRENANT UN GROUPEMENT THIOCARBONYLSULFANYLE
UTILES POUR LA SYNTHÈSE DE COMPOSES α -PERFLUOROALKYLAMINES
PAR VOIE RADICALEIRE

La présente invention a trait à une nouvelle famille de composés utiles notamment pour la synthèse d' α -perfluoroalkylamines par voie radicalaire.

5 L'introduction d'atomes de fluor dans une molécule donnée modifie généralement de façon considérable ses propriétés chimiques. Dans le cas d'un composé biologiquement actif, l'introduction d'atomes de fluor peut notamment conduire à une modification du profil pharmacologique de la molécule.

Aussi, à l'heure actuelle, de nombreux efforts sont déployés pour
10 développer des voies d'accès pratiques pour l'obtention de différentes classes de composés fluorés, notamment les α -perfluoroalkylamines et plus particulièrement les α -trifluorométhylamines.

Ainsi, à titre de composés trifluorométhylamines présentant une activité biologique intéressante, on peut par exemple citer les composés suivants :



15

La plupart des procédés de synthèse développés jusqu'à présent pour accéder aux α -trifluorométhylamines consistent à réaliser une amination réductrice des composés trifluorométhyle cétones correspondants. Cependant, ces approches supposent généralement la mise en œuvre d'un certain nombre
20 d'étapes pour accéder aux composés trifluorométhyle cétones de départ et se traduisent par des rendements globaux relativement peu satisfaisants à cause de la linéarité du processus ; d'autre part, cette approche est souvent incompatible avec un nombre de groupes fonctionnels sensibles à l'action de l'amine ou à celle

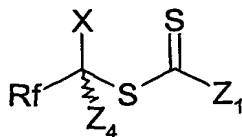
des réducteurs utilisés, ou bien encore aux réactifs nécessaires pour la synthèse des trifluorométhyle cétones de départ .

Une autre voie d'accès aux composés α -trifluorométhylamines importante consiste à faire réagir divers nucléophiles, de type énolates par exemple, avec des sels d'iminium. A ce sujet, on pourra notamment se reporter aux publications suivantes : (a) *Blond, G. ; Billard, T. ; Langlois, B. J. Org. Chem. 2001, 66, 4826-4830*. (b) *Takaya ; J. H. ; Kagoshima, H. ; Akiyama, T. Org. Lett. 2000, 2, 1577-1579*. (c) *Dolbier, W. R. ; Xu, Y. J. Org. Chem. 2000, 65, 2134-2137*. (d) *Dolbier, W. R. ; Xu, Y. J. Tetrahedron Lett. . 1998, 39, 9151-9154*. (e) *Fuchigami, T. ; Nakagawa, Y. ; Nonaka, T. J. Org. Chem. 1987, 52, 5489-5491*). Cependant, la formation d'un sel d'iminium au pied d'un groupe aussi électroattracteur qu'un trifluorométhyle nécessite en général des conditions relativement dures.

De façon inattendue, les inventeurs ont découvert un nouveau procédé permettant d'accéder aux composés α -trifluorométhylamine et de façon plus générale aux composés α -per-/ α -poly- fluoroalkyl/fluoroaryl amine de façon directe, flexible et efficace avec des rendements satisfaisants, en partant de dérivés α -per-/ α -poly- fluoroalkyl/fluoroaryl amine comprenant une fonction thiocarbonylsulfanyle en α , capables de réagir sur des oléfines.

COMPOSES DE FORMULE I

Ainsi, selon un premier aspect, l'invention a pour objet des composés de formule générale (I) :



Formule (I)

dans laquelle :

- X représente un groupe donneur par effet mésomère ;
- Z₁ représente un groupe choisi parmi :

- (i) les groupes alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,

(ii) un groupe $-OR^a$ ou $-SR^a$ dans lequel R^a est un groupement choisi parmi :

- un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, ou bien une chaîne polymère ;

- un groupement $-CR^bR^cPO(OR^d)(OR^e)$ dans lequel :

- R^b et R^c représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, perfluoroalkyle, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, ou bien encore un groupement $-NO_2$, $-NCO$, CN , ou un groupement choisi parmi les groupements de type $-R^f$, $-SO_3R^f$, $-OR^f$, $-SR^f$, $-NR^fR^g$, $-COOR^f$, $-O_2CR^f$, $-CONR^fR^g$, $-NCOR^fR^g$, dans lesquels R^f et R^g désignent chacun, de façon indépendante, un groupement alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalcényle, cycloalcynyle, aryle, éventuellement condensé à un hétérocycle, alkaryle, arylalkyle, hétéroaryle,

- ou bien R^b et R^c forment ensemble avec l'atome de carbone auxquels ils sont rattachés un groupement $C=O$ ou $C=S$ ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; et

- R^d et R^e représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical répondant à une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ;

- ou bien R^d et R^e forment ensemble une chaîne hydrocarbonée comportant de 2 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un groupement choisi parmi $-O-$, $-S-$ et $-NR^h-$; où R^h répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ;

(iii) un groupement $-NR^iR^j$, dans lequel :

- R^i et R^j , représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, ester, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien encore un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; ou

- R^i et R^j forment ensemble une chaîne hydrocarbonée, comportant de 2 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un groupement $-O-$, $-S-$, ou $-NR^h-$, où R^h

répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f , ladite chaîne hydrocarbonée formant avantageusement un cycle à 5 chaînons avec l'atome d'azote auquel sont rattachés R^i et R^j ,

5

- Z_4 représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou cycloalkyle, et

- R^f représente

(i) un atome d'halogène, de préférence le fluor ;

(ii) fluoroalkyle, de préférence perfluoroalkyle ;

10 (iii) un radical aryle poly- ou per-halogéné, comportant au moins un, avantageusement deux atomes de fluor, ou

(iv) un radical choisi parmi R_A-CF_2- , $R_A-CF_2-CF_2-$, $R_A-CF_2-CF(CF_3)-$, $CF_3-C(R_A)F-$ et $(CF_3)R_A-$ avec R_A choisi parmi un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés
15 ou les hétérocycles ;

et les sels de tels composés.

Avantageusement le groupe X est, ou comporte un atome métalloïde porteur d'un doublet tel que les halogènes, les chalcogènes et les métalloïdes de la colonne de l'azote.

20 Les « chalcogènes » désignent les atomes métalloïdes choisis parmi l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure.

Les métalloïdes de la colonne de l'azote englobent notamment l'azote, le phosphore et l'arsenic.

25 Cet atome métalloïde X est porteur de la liaison avec le reste de la molécule, c'est-à-dire avec le carbone porteur de R^f .

Ainsi, X peut-être notamment choisi parmi $-NZ_2Z_3$, $-OZ_5$ ou Hal, où

- Z_2 et Z_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe choisi parmi les alkyles, cycloalkyles, aryles et les groupements électroattracteurs, étant entendu qu'avantageusement l'un au moins des radicaux

30 Z_2 et Z_3 présente un effet électroattracteur vis à vis de la densité électronique de l'atome d'azote auquel ils sont liés,

- Z_5 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle, ou un groupement électroattracteur vis-à-vis de l'atome d'oxygène auquel il est lié.

De préférence, X représente $-NZ_2Z_3$.

5 Lorsque l'atome métalloïde est divalent (cas des chalcogènes) ou polyvalent (cas de l'azote) la disponibilité dudit doublet peut-être modulée par les substituants. Il est ainsi préféré qu'un substituant des dits métalloïdes soit électroattracteur. Par exemple, dans le cas où X représente un atome d'azote ou d'oxygène, le groupe électroattracteur permet de diminuer la conjugaison du
10 doublet de l'azote ou de l'oxygène avec la fonction thiocarbonylsulfanyle en α .

Pour plus d'information à ce sujet, on pourra notamment se référer à l'ouvrage du professeur Jerry March intitulé « Advanced Organic Chemistry » (3^e édition), édité par John Wiley and Sons.

Un « groupement électroattracteur » au sens de la présente description,
15 désigne un groupe en général au moins aussi électroattracteur que le groupe phényle, qui, dans l'échelle des constantes de Hammett σ_p , correspond à la valeur 0,05 ; rappelons que la valeur de l'hydrogène est par définition zéro et celle du trifluorométhyle est de 0,53. Selon la présente invention, le caractère électroattracteur du ou des substituants dudit métalloïde est assuré par la
20 présence d'un, dans le cas des métalloïdes polyvalents, de préférence un seul, groupe carbonyle directement lié audit métalloïde.

A titre d'exemple de groupements électroattracteurs, on peut citer en particulier les groupes acyles ($\sigma_p \sim 0,47$) lato sensu, y compris aroyle, carboxyle ($\sigma_p \sim 0,44$), alkyloxycarbonyle ($\sigma_p \sim 0,44$), aryloxycarbonyle, aralkyloxycarbonyle,
25 carbamoyle, alkylcarbamoyle, arylcarbamoyle, les groupes cyano- ($\sigma_p \sim 0,70$), sulfonyle, alkysulfonyle ($\sigma_p \sim 0,73$), arylsulfonyle, de préférence acyle, carboxyle, alkyloxycarbonyle, aryloxycarbonyle, aralkyloxycarbonyle, carbamoyle, cyano-, sulfonyle.

A noter que les valeurs sigma p(ara), (σ_p) indiquées ci-dessus sont celles
30 rapportées dans l'ouvrage du professeur Jerry March intitulé « Advanced Organic Chemistry » (3^e édition), édité par John Wiley and Sons.

Les groupements Z_2 et Z_3 peuvent également être liés pour former avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un hétérocycle hydrocarboné, saturé, insaturé

ou aromatique, comportant de préférence de 5 à 6 chaînons, éventuellement interrompu par un ou deux atomes d'azote.

A titre d'exemple d'hétérocycle, on peut citer notamment, à titre préféré, les azoles, en particulier les diazoles tels que l'imidazole ou le pyrazole et les triazoles. Lorsque l'hétérocycle est saturé ou partiellement saturé, il peut
5 comprendre des substituants de type oxo (O=) ou thioxo (S=). Comme exemple, on peut citer en particulier la pyrrolidone.

Dans l'ensemble de la présente description, on entend couvrir par le terme de groupement "alkyle" ou « Alk » un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou
10 ramifié, pouvant éventuellement inclure un ou plusieurs cycle(s) aliphatique(s) saturé(s). Au sens de l'invention, les groupes alkyles peuvent présenter jusqu'à 25 atomes de carbone, et ils contiennent de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, et avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone.

Parmi les radicaux alkyle envisageables, on peut notamment citer le
15 radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, isopropyle, tert-butyle, (cyclo)pentyle, (cyclo)hexyle, octyle, decyle ou dodecyle.

De façon particulière, un groupe alkyle peut également désigner, au sens de la présente description, un groupe cycloalkyle, c'est-à-dire un radical hydrocarboné saturé cyclique, présentant de préférence de 3 à 10 atomes de
20 carbone.

Une « chaîne polymère », au sens de la présente description, peut être issue d'une polymérisation radicalaire ou ionique ou encore d'une polycondensation.

Un groupement "alkoxy" désigne quant à lui, au sens de la présente
25 description, un radical -OAlk, où Alk désigne un groupement alkyle tel que défini ci-dessus.

Par groupement "halogénoalkyle" au sens de la présente description, on entend un radical alkyle tel que défini précédemment et substitué par au moins un atome d'halogène, où le terme "atome d'halogène" désigne ici, comme dans
30 l'ensemble de la description, un atome de fluor, de chlore, de brome ou d'iode, de préférence un atome de fluor ou de chlore, et avantageusement un atome de

fluor. Les groupements "halogénoalkyle" de l'invention peuvent ainsi être par exemple des groupements "perfluoroalkyle", c'est à dire, au sens de l'invention, des groupements répondant à la formule C_nF_{2n+1} , où n représente un entier allant de 1 à 20.

5 Par ailleurs, un groupement "alcényle", au sens où il est employé dans la présente description, désigne un radical hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié, présentant au moins une double liaison $C=C$. Les groupes alcényles de l'invention peuvent présenter de 2 à 25 atomes de carbone et comprennent de préférence de 2 à 12 atomes de carbone, et avantageusement de 2 à 6 atomes
10 de carbone.

A titre d'exemples de groupes alcényles, on peut notamment citer l'éthényle, le propényle, le n-butényle, l'i-butényle et l'allyle.

De même, on entend par groupe "alcynyle" un radical hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié et présentant au moins une triple liaison $C\equiv C$. Les
15 groupes alcynyles de l'invention présentent généralement de 2 à 25 atomes de carbone, et ils comprennent de préférence de 2 à 15 atomes de carbone, et avantageusement de 2 à 6 atomes de carbone.

Un groupement "aryle" ou « Ar » désigne quant à lui, au sens de la présente description, un groupe aromatique mono- ou polycyclique possédant
20 généralement de 5 à 20 atomes de carbone, et de préférence de 6 à 10 atomes de carbone. Ainsi, il peut par exemple s'agir d'un groupe phényle, ou encore 1- ou 2- naphthyle. Selon une variante particulière un groupe "aryle" au sens de l'invention peut intégrer un ou plusieurs hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, ou l'azote. Dans ce cas particulier, le groupe "aryle" désigne un
25 groupement hétéroaromatique mono- ou polycyclique. Les groupes "arylalkyles", "aralcényles" et "aralcynyles" au sens de la présente description sont respectivement des chaînes alkyles, alcényles et alcynyles substituées par un groupement aryle tel que défini ci-dessus.

Un groupement "acyle" désigne quant à lui, au sens de la présente
30 description, un groupement de formule $-C(=O)-B$, où B désigne un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou

insaturée, et comportant de 1 à 25 atomes de carbone, et qui peut notamment être un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, le groupe alcényle pouvant notamment être un groupe aryle, tels que définis ci-dessus.

« Aroyle » désigne un groupe aryl-CO-, dans lequel le groupe aryle est tel que décrit dans le présent document. Des exemples types de groupes aroyles comprennent le benzoyle, le 1- et 2-naphtoyle.

Les groupes acyles préférés sont les groupes alkyl-CO- où le groupe alkyle désigne plus préférentiellement un alkyle en C₁-C₆. A titre d'exemples de groupes acyle, on peut citer notamment les groupes formyle, acétyle, propanoyle et pivaloyle.

Lorsque les groupes acyles doivent aussi jouer le rôle de groupe protecteur facilement libérable, les acyles sont avantageusement des groupes esters de l'acide carbonique (-CO-O-B) tels que les groupes terbutyloxycarbonyle et benzyloxycarbonyle.

Par groupement "ester" au sens de la présente description, on entend un groupement -C(=O)-OB, où B désigne une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, et comportant de 1 à 25 atomes de carbone, et qui peut notamment être un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle tels que définis ci-dessus. Les groupes esters englobent notamment les groupes alkyloxycarbonyle, aryloxycarbonyle et aralkyloxycarbonyle.

« Alkyloxycarbonyle » ou « alkoxycarbonyle » désignent de préférence un groupe alkyl-O-OC-, dans lequel le groupe alkyle est tel que défini dans la présente description. Des exemples de types de groupes alcoxycarbonyle comprennent le méthoxycarbonyle, l'éthoxycarbonyle ou le t-butoxycarbonyle (Boc).

« Aryloxycarbonyle » désigne de préférence un groupe aryl-O-CO-, dans lequel le groupe aryle est tel que défini dans la présente description. Des exemples en sont notamment le phénoxycarbonyle et le naphtoxycarbonyle.

« Aralkyloxycarbonyle » désigne de préférence un groupe aralkyl-O-CO-, dans lequel le groupe aralkyle est tel que défini dans la présente description. A titre d'exemple de groupe aralkoxycarbonyle, on peut citer notamment le benzyloxycarbonyle.

Au sens de la présente description, un radical de type "cycle hydrocarboné" désigne un groupement cyclique saturé, insaturé ou aromatique, notamment de type cycloalkyle, cycloalcényle ou cycloalcynyle, éventuellement substitué, et comportant de 3 à 20 atomes de carbone. Un radical de type "hétérocycle" désigne quant à lui un tel cycle carboné interrompu par au moins un hétéroatome choisi par exemple parmi N, O, S, P et Si, ledit cycle carboné pouvant être saturé ou insaturé.

« Carbamoyle » désigne de préférence un groupe $\text{NH}_2\text{-CO-}$.

« Carboxyle » désigne de préférence un groupe HO(O)C- (acide carboxylique).

« Alkylcarbamoyle » désigne de préférence un groupe alkyl-NH-CO- , dans lequel le groupe alkyle est tel que défini dans la présente description.

« Sulfonyle » désigne de préférence un groupe $\text{-SO}_3\text{H}$.

« Alkylsulfonyle » désigne de préférence un groupe $\text{alkyl-SO}_2\text{-}$ dans lequel le groupe alkyle est tel que défini dans la présente description.

« Arylsulfonyle » désigne de préférence un groupe $\text{aryl-SO}_2\text{-}$, dans lequel le groupe aryle est tel que tel que défini dans la présente description.

Les différents radicaux peuvent éventuellement être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes choisis notamment parmi O, S, N, P et Si, ou par des groupes -(C=O)- , -(C=S)- , $\text{-SO}_2\text{-}$, -SO- , ou amines secondaires ou tertiaires, et ils peuvent être substitués par tout type de groupements non susceptible d'interférer avec une réaction d'addition radicalaire ou de mener à des réactions parasites entre les composés en présence, et notamment par un ou plusieurs groupements identiques ou différents choisis parmi les groupements alkoxycarbonyle ou aryloxy carbonyle (-COOR) , carboxy (-COOH) , acyloxy $\text{(-O}_2\text{CR)}$, carbamoyle $\text{(-CONR}_2\text{)}$, cyano (-CN) , alkylcarbonyle, alkylarylcabonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH) , amino $\text{(-NR}_2\text{)}$ ou $\text{(-NH}_2\text{)}$, halogène, perfluoroalkyle $\text{(C}_n\text{F}_{2n+1}\text{)}$, allyle, époxy, alkoxy (-OR) , thioalkoxy ou thioaryloxy (-SR) , sulfones, phosphonates, un groupement silylé, un atome d'halogène, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acides sulfoniques ou phosphoniques, les chaînes polyoxyde d'alkylène telles que le polyoxyéthylène POE et le polyoxypropylène POP, les substituants

cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle, ou une chaîne polymère, lesdits substituants pouvant éventuellement être interrompus par des hétéroatomes. Il est des compétences de l'homme du métier de choisir la nature des différents groupements et substituants présents dans les composés mis en œuvre pour éviter toute réaction secondaire indésirable.

Selon une variante de l'invention, Z_1 représente un groupement alkyle ou aryle.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, Z_1 représente un groupe $-OR^a$, où R^a est tel que défini précédemment. Dans ce cas, R^a est de préférence un groupe choisi parmi les alkyles, aralkyles ou cycloalkyles. Encore plus préférentiellement, R^a représente un groupe alkyle.

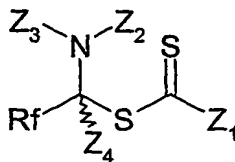
Selon une variante avantageuse de l'invention, Z_4 représente un atome d'hydrogène.

Avantageusement, R_f représente un groupe comprenant un chaînon difluorométhylène porteur de la liaison assurant le lien avec le reste de la molécule, notamment un groupe R_A-CF_2- .

R_f est de préférence fluoroalkyle, plus préférentiellement perfluoroalkyle, de préférence un radical trifluorométhyle.

Selon un mode de réalisation particulier, R_f est un radical aryle poly- ou perhalogéné comportant au moins un atome de fluor, de préférence deux atomes de fluor.

Selon un mode préférentiel de l'invention, les composés de formule (I) sont des composés de formule (Ia) dans laquelle X représente un groupement $-NZ_2Z_3$.



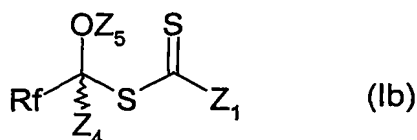
Formule (Ia)

Selon une variante préférée de l'invention, l'un au moins des groupes Z_2 et Z_3 représente un groupement acyle, alkoxy-carbonyle ou aralkyloxy-carbonyle, de préférence acyle, par exemple un acétyle, alkoxy-carbonyle. Sont également

avantageux à titre de groupements électroattracteurs Z_2 , Z_3 , des groupements tels que le t-butoxycarbonyl (Boc), le benzyloxycarbonyl, souvent utilisés pour protéger les amines car faciles à enlever.

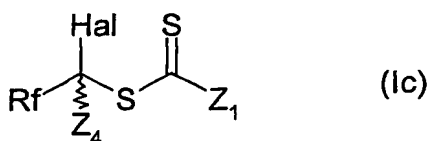
Dans ce cadre, il est particulièrement préféré que l'autre groupement Z_2 ou Z_3 représente un atome d'hydrogène ou un reste hydrocarboné avantageusement d'au plus 10 atomes de carbone, de préférence d'au plus 4. De préférence, le reste hydrocarboné est un groupe alkyle ou aryle.

Selon un autre aspect avantageux de l'invention, les composés sont des composés de formule (I) dans laquelle X représente $-OZ_5$, répondant à la formule (Ib) :



De préférence, Z_5 représente un atome d'hydrogène, un groupement acyle ou aroyle, et plus préférentiellement un groupement acétyle ou benzoyl.

Selon un autre mode préféré, les composés sont des composés de formule (I) dans laquelle X représente Hal, répondant à la formule (Ic) :



« Hal » désigne au sens de la présente invention un atome d'halogène. Hal représente de préférence un atome de chlore ou de brome, et plus préférentiellement un atome de chlore.

Notamment, lorsque Z_1 représente un groupe alkyle, aryle, $-SR^a$, ou $-OR^a$ avec R^a choisi parmi les groupes alkyles, arylalkyles, cycloalkyles,

- Z_4 représente avantageusement un atome d'hydrogène,

- R_f représente avantageusement une chaîne perfluoroalkyle, de préférence un trifluorométhyle,

- lorsque $X = NZ_2Z_3$:

- Z_2 représente avantageusement un groupe électroattracteur, tel que les groupements acyle, alkoxycarbonyl ou aralkyloxycarbonyl, de préférence acyle

ou alkoxy-carbonyle, dont notamment le t-butoxy-carbonyle ou le benzyloxy-carbonyle,

• Z_3 représente, de manière avantageuse, soit un groupe électro-attracteur identique ou différent de Z_2 , tel que les groupements acyle, alkoxy-carbonyle ou aralkyloxy-carbonyle, de préférence acyle ou alkoxy-carbonyle, dont notamment le t-butoxy-carbonyle et le benzyloxy-carbonyle, soit un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle ou aryle.

- lorsque $X = OZ_5$, Z_5 représente avantageusement un groupement acyle, notamment aroyle, et plus préférentiellement un groupement acétyle ou benzoyle.

- lorsque $X = Hal$, X représente de préférence un atome de chlore.

A titre illustratif des composés conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés suivants : le dithiocarbonate S-[1-(N-acétylamino)-2,2,2-trifluoroéthyl]-O-éthyle, le diester de O-éthyle et de S-1-benzoylamino-2,2,2-trifluoro-éthyle de l'acide dithiocarbonique, l'ester d'O-éthyle et de S-(1-hydroxy-2,2,2-trifluoro-éthyle) de l'acide dithio-carbonique, l'ester d'O-éthyle et de S-(1-acétyl-2,2,2-trifluoro-éthyle) de l'acide dithiocarbonique, l'ester de 1-éthoxythiocarbonylsulfanyl-2,2,2-trifluoro-éthyle de l'acide benzoïque, l'ester de O-éthyle et de S-1-chloro-2,2,2-trifluoro-éthyle de l'acide dithiocarbonique.

PROCEDE DE PREPARATION DES COMPOSES DE FORMULE I

Les composés utiles selon l'invention peuvent être préparés par l'application ou l'adaptation de procédés connus, par lesquels on entend des procédés utilisés jusque là ou décrits dans la littérature, par exemple ceux décrits par R. C. Laroche dans « Comprehensive Organic Transformations », VCH Publishers, 1989.

Selon un second aspect, l'invention a pour objet un procédé de préparation des composés de formule (Ia).

Ce procédé comprend les étapes successives suivantes :

a) une substitution nucléophile de la fonction alkoyle de l'hémiacétal $Rf-C(OAlk)(OH)Z_4$ (A) par addition d'un dérivé Z_2Z_3NH de façon à obtenir un

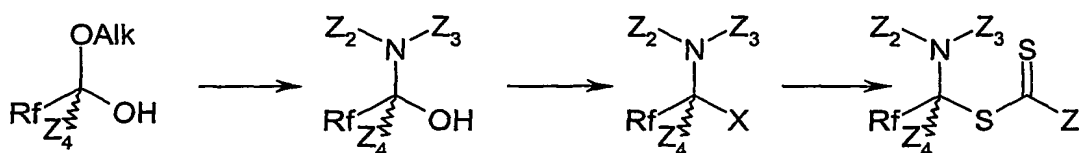
composé de formule $\text{Rf-C}(\text{NZ}_2\text{Z}_3)(\text{OH})\text{Z}_4$, où Alk désigne un groupe alkyle, et où Rf, Z_2 , Z_3 ont le sens précité ;

b) une halogénéation de la fonction hydroxyle du composé obtenu à l'issue de l'étape (a),

- 5 c) une substitution du groupement halogène introduit dans l'étape (b) par un dérivé de thiocarbonylsulfanyle ($\text{Z}_1\text{-C}(=\text{S})\text{-S-}$) sous forme de sel de métal alcalin, MS-(CS)-Z_1 , où Z_1 a le sens précité et où M désigne un métal alcalin.

Ainsi, le procédé de préparation d'un composé de formule (Ia) selon l'invention peut être représenté par le schéma de synthèse général suivant :

10



(A)

dans lequel Z_1 , Z_2 , Z_3 , Z_4 , Rf et M ont les définitions précitées, Alk désignant un groupe alkyle et X un halogène.

- 15 Sans vouloir se limiter à une quelconque théorie, ces réactions sont rendues possibles grâce à la présence du groupement Rf, lequel présente avantageusement un effet électroattracteur qui permet, de façon intéressante, de stabiliser les formes hydrate aminal et hémiacétal (A).

Quelle que soit leur structure exacte, les hémiacétals $\text{Rf-C}(\text{OAlk})(\text{OH})\text{Z}_4$ (A) et hydrates $\text{Rf-C}(\text{OH})_2\text{Z}_4$ utilisables à titre de composés de départ dans l'étape (a) sont facilement accessibles. Si certains de ces composés sont disponibles commercialement, ils peuvent être également préparés selon différents modes d'obtention décrits dans les publications suivantes : (a) Gross, U. ; Rüdinger, S. in *Organo-Fluorine Compounds* ; Baasner, B. ; Hagemann, H. ; Tatlow, J. C., Eds ; Houben-Weyl : *Methods of Organic Chemistry* ; Thieme : Stuttgart, 1999 ; Vol E10a. (b) Banks, R. E. ; Smart, B. E. ; Tatlow, J. C. *Organofluorine Chemistry : Principles and Commercial Applications* ; Plenum Press : New York, 1994. (c) Hudlicky, M. ; Pavlath, A. E. *Chemistry of Organic Fluorine Compounds II. A Critical Review* ; ACS Monograph 187 ; American Chemical Society : Washington DC, 1995.

20
25
30

Selon un mode de réalisation particulier, le dérivé amine Z_2Z_3NH mis en œuvre dans l'étape (a) est un amide, de préférence, il s'agit de l'acétamide.

A titre illustratif et non limitatif des solvant convenant à l'étape (a) selon l'invention, on peut notamment citer le dioxane, le tétrahydrofurane ou le
5 diméthyle éther d'éthylène glycol (DME).

De préférence, l'halogénéation réalisée dans l'étape (b) du procédé consiste en une chloration. Comme agents de chloration permettant de substituer une fonction hydroxyle par un atome de chlore dans l'étape (b), s'avèrent
10 particulièrement intéressants dans le cadre de l'invention le chlorure de thionyle, l'oxychlorure de phosphore, le trichlorure de phosphore, le pentachlorure de phosphore et le phosgène.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de composés de formule (Ib). Les composés de formule (Ib) peuvent être préparés par toute
15 méthode connue de l'homme du métier.

Les composés de formule (Ib) dans laquelle Z_5 est différent de H peuvent être préparés notamment par un procédé comprenant :

- a) la mise en œuvre d'un composé (Ib) dans lequel $Z_5 = H$ et d'un composé Z_5-Y , où M désigne un sel de métal alcalin, Z_5 est tel que
20 défini ci-dessus et Y désigne un groupe partant ; et éventuellement
- b) la récupération du produit obtenu.

Par « groupe partant », on entend une liaison Z_5-Y aisément labile, notamment sous l'action d'un nucléophile. Les groupements partants sont bien connus de l'homme du métier. A titre d'exemples de groupes partants, on pourra
25 notamment se référer à l'ouvrage de T. H. Greene et P. G. Wuts, « Protective Groups », in *Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, 1991.

De préférence, Y représente un groupement $-O(C=O)Alk$, $-O(C=O)Ar$, $-O(SO_2)Alk$, $-O(SO_2)Ar$, ou un atome d'halogène tel que le chlore ou le brome.

A titre de réactifs Z_5Y préférés, on peut citer notamment les anhydrides
30 d'acide monocarboxyliques ou les halogénures d'acyles, les halogénures d'aroyles.

« Anhydride d'acide monocarboxylique » signifie un groupe $(alkyl-(C=O))_2O$ ou $(aryl(C=O))_2O$ dans lesquels alkyle et aryle sont tels que définis dans la

présente description. Des exemples préférés en sont notamment l'anhydride acétique, l'anhydride butyrique et l'anhydride benzoïque.

« Halogénure d'acyle » ou « d'aroyle » se réfère à un groupe alkyl-C(=O)-Hal ou aryl-C(=O)-Hal. Des exemples d'halogénures d'acyles, y compris d'aroyles en sont notamment le chlorure d'acétyle et le chlorure de benzyle.

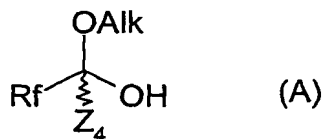
De préférence, l'étape a) de ce procédé comprend la mise en œuvre d'un acide ou d'une base.

A titre d'exemple d'acide pouvant convenir à la mise en œuvre de l'étape a), on peut citer notamment les acides minéraux tels que l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et des acides sulfoniques tels que l'acide méthanesulfonique, l'acide éthanesulfonique, l'acide benzènesulfonique et l'acide p-toluènesulfonique. De préférence, l'acide est mis en œuvre dans des proportions catalytiques. Il a généralement pour but d'activer le départ du groupe partant.

Comme exemple de base, on peut notamment citer les pyridines, y compris picolines et quinoléine, les amines, avantageusement tertiaires, telles que la DABCO (diazabicyclooctane), la triéthylamine et la diisopropyléthylamine.

Selon un autre aspect, l'invention concerne également la préparation d'un composé de formule (Ib) dans laquelle Z_5 représente un atome d'hydrogène, comprenant :

a) la mise en œuvre d'un composé de formule (A) :



avec un acide et un composé $\text{MS}-(\text{C}=\text{S})-\text{Z}_1$ où Z_1 est tel que défini ci-dessus et M désigne un métal alcalin et Alk désigne un groupe alkyle ; et le cas échéant

b) la récupération du produit obtenu.

Les acides pouvant être mis en œuvre dans ce procédé sont tels que définis ci-dessus.

L'invention concerne également un procédé de préparation des composés de formule (Ic) comprenant :

a) la mise en œuvre d'un composé de formule (Ib) dans laquelle $Z_5 = H$ en présence d'un agent d'halogénéation, et éventuellement

5 b) la récupération du produit obtenu.

A titre d'agent d'halogénéation, on peut utiliser des réactifs conventionnels.

Comme agent de chloration, on peut citer notamment le phosgène, les réactifs phosphorés tels que le pentachlorure de phosphore (PCl_5), le trichlorure de phosphore (PCl_3) l'oxychlorure de phosphore ($POCl_3$), les réactifs soufrés, tels que le chlorure de thionyle ($SOCl_2$).

Comme exemple d'agent de bromation, on peut citer notamment les dérivés bromés du phosphore.

Les solvants pouvant convenir à la mise en œuvre des procédés de préparation des composés (Ia), (Ib) et (Ic) selon l'invention peuvent être choisis parmi les cétones, les alcools, les solvants polaires non protiques, les hydrocarbures halogénés et les aromatiques.

Comme exemples de solvants de type cétone, on peut citer notamment l'acétone et la méthyléthylcétone.

20 Comme exemples de solvants de type alcool, on peut citer notamment le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol.

Des exemples de solvants polaires non protiques englobent notamment l'acétonitrile, le N,N-diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO).

A titre d'hydrocarbure halogéné, on peut citer notamment le dichlorométhane et le 1,2-dichloroéthane.

25 Comme exemple de solvant aromatique, on peut citer notamment le benzène, le toluène et les chlorobenzènes.

A titre représentatif des solvants pouvant convenir à la réalisation de l'étape (c) du procédé de préparation des composés de formule (Ia), on peut plus particulièrement citer l'acétone, l'acétonitrile, l'éthanol, l'isopropanol, le méthanol, la méthyle éthyle cétone, le N,N-diméthylformamide (DMF), et le diméthylsulfoxyde (DMSO).

A titre d'exemple de solvant particulièrement approprié au procédé de préparation des composés de formule (Ib), on peut notamment citer l'acétone et le dichlorométhane.

Parmi les dérivés comprenant une fonction thiocarbonylsulfanyle ($Z_1-C(=S)-S-$) pouvant être mis en oeuvre dans l'étape (c), on peut citer en particulier, les composés xanthates ($Z_1=OR^a$), dithiocarbamates ($Z_1=NR^bR^c$), trithiocarbonates ($Z_1=SR^a$). En ce qui concerne les groupements R^a , R^b , et R^c , ils répondent aux définitions soumises précédemment.

De préférence, R^a , R^b et R^c représentent un groupe alkyle, de préférence un alkyle en C_1-C_6 .

A titre préférentiel, on peut citer les dérivés xanthate, par exemple l'O-éthylxanthate de potassium.

Les composés de formule (Ia), (Ib) et (Ic) peuvent être séparés et purifiés par des techniques de séparation et de purification conventionnelles, par exemple par filtration, concentration, extraction, cristallisation, recristallisation, chromatographie sur colonne ou une combinaison de telles méthodes

Les composés de formule (I), de préférence les composés de formule (Ia), se révèlent particulièrement intéressants dans le cadre de réactions de synthèse organique par voie radicalaire.

En effet, sous une activation thermique, chimique ou photochimique, de préférence chimique ou photochimique, les composés de formule (I) conduisent à des radicaux $RfC^*(Z_4)(X)$.

De préférence, il s'agit des composés de formule (Ia) qui conduisent à des radicaux $Rf-C^*(Z_4)(NZ_2Z_3)$.

Ces radicaux peuvent alors réagir avec des composés insaturés tels que les oléfines.

Par *activation*, on entend un processus permettant la création d'un radical $Rf-C^*(Z_4)(X)$, de préférence $Rf-C^*(Z_4)(NZ_2Z_3)$ à partir d'un composé de formule (I). Cette activation peut notamment être induite par les photons d'une source actinique, notamment lumineuse (activation photochimique), par la décomposition thermique d'un initiateur de radicaux libres, par exemple un peroxyde ou un composé diazo (activation chimique), ou par l'autoxydation d'un composé sensible à l'oxygène comme le triéthylborane.

Comme exemple d'initiateur préféré, il convient de citer les peroxydes, de préférence symétriques, et les composés azo. Parmi les peroxydes, on peut citer les peroxydes d'alkyle et notamment de tertioalkyle, les peroxydes d'acyle, notamment d'alcanoyle, de préférence symétriques.

Les peroxydes d'acyle utilisables sont de préférence des peroxydes dont les acyles sont de bas poids moléculaire, c'est-à-dire que leur nombre de carbones est au plus égal à 10, de préférence à 6 lorsqu'ils sont aliphatiques, mais il est préférable d'utiliser des peroxydes d'acyle de nature aromatique comme le peroxyde de benzoyle.

A titre d'exemples d'initiateur de type peroxyde, on peut notamment citer le peroxyde de benzoyle, l'hydroperoxyde de cumène, le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'acétyle et le peroxyde de lauroyle.

A titre illustratif d'initiateurs de type azo (azobisnitrile), on peut citer notamment le 2,2'-azobis-isobutyronitrile, le 2,2'-azobis-(2-méthyl-propanenitrile), le 2,2'-azobis-(2,4-diméthylpentanenitrile), le 2,2'-azobis-(2,4-diméthyl-4-méthoxyvaléronitrile), le 2,2'-azobis-(2,4-diméthylvaléro-nitrile) et l'hydrochlorure de 2,2'-azobis-(2-amidinopropane).

A ce sujet, on pourra notamment se référer à l'ouvrage « Polymer Handbook », 4^e édition, éd. D. Bloch.

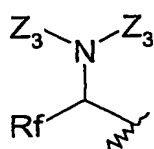
UTILISATION DES COMPOSES DE FORMULE (I)

L'utilisation des composés de formule (I) en synthèse organique radicalaire mettant à profit ce type de processus constitue un autre aspect de l'invention.

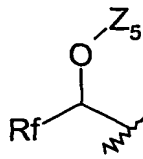
Plus précisément, les composés de formule (I), dont notamment les composés de formule (Ia), sont particulièrement utiles en synthèse organique radicalaire, à titre de source de radicaux $Rf-C^*(Z_4)(X)$, dont notamment de radicaux $(Rf-C^*(Z_4)(NZ_2Z_3))$, activable photochimiquement ou chimiquement.

Dans ce cadre, les composés de formule (I), respectivement (Ia), peuvent être utilisés pour introduire un groupement $Rf(Z_4)(X)C-$, respectivement $Rf(Z_4)(NZ_2Z_3)C-$, notamment perfluoroalkylamine, en particulier le radical 2,2,2-trifluoroéthylamine, sur une oléfine.

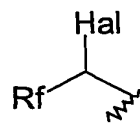
Les composés de formule (I) sont particulièrement utiles, pour introduire sur une oléfine, un des groupements (1a), (1b) ou (1c) :



(1a)

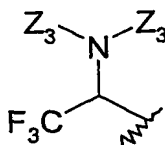


(1b)

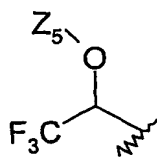


(1c)

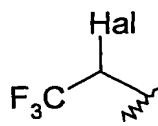
et en particulier un des groupements (1'a), (1'b) ou (1'c) :



(1'a)



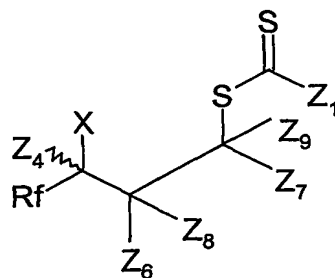
(1'b)



(1'c)

PROCEDE DE PREPARATION DES COMPOSES DE FORMULE (II)

10 Ainsi, selon un autre aspect, l'invention a pour objet un procédé de préparation des composés de formule (II) :



FORMULE (II)

dans laquelle :

- 15 - X, Z₁ et Z₄ ont les définitions précitées,
 - Rf représente
- (i) un atome d'halogène, de préférence le fluor ;
 - (ii) halogénoalkyle, de préférence fluoroalkyle, plus préférentiellement un groupe perfluoroalkyle (C_nF_{2n+1}) ;
 - 20 (iii) un radical aryle poly- ou per-halogéné, ou

(iv) un radical choisi parmi $R_A\text{-CF}_2$, $R_A\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$, $R_A\text{-CF}_2\text{-CF(CF}_3\text{)-}$, $\text{CF}_3\text{-C(R}_A\text{)F-}$ et $(\text{CF}_3)\text{R}_A\text{-}$ avec R_A choisi parmi un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,

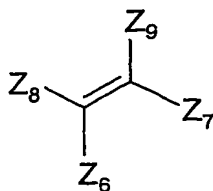
- Z_6 , Z_7 , Z_8 et Z_9 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, une chaîne polymère, un groupe $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-OR}^k$, $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH(OR}^k\text{)(OR}^l\text{)}$, $\text{CH(OR}^k\text{)(OR}^l\text{)-}$, $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-SR}^k$, $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-SO}_3\text{R}^k$, $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-NO}_2$, $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-CN}$, $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-R}^k$, $\text{-}[(\text{CH}_2)_m\text{-P(O)(OR}^k\text{)(OR}^l\text{)}]$, $(\text{CH}_2)_m\text{-SiR}^k\text{R}^l\text{R}^m$, $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-COOR}^k$, $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-NCOR}^k$, $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-NR}^k\text{R}^l$, dans lesquels :

- R^k , R^l et R^m désignent chacun de façon indépendante un groupe alkyle, acyle, aryle, alcényle, alcynyle, aralkyle, alkaryle, alkylsulfonyle, arylsulfonyle, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle,
- ou bien R^k et R^l forment ensemble avec l'atome auquel ils sont rattachés, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle;
- m désignant un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence allant de 1 à 100, et de manière avantageuse de 1 à 20, et mieux encore de 1 à 4,

ou bien Z_6 , Z_7 , Z_8 et Z_9 forment deux à deux un ou plusieurs cycle(s) hydrocarboné(s) ou hétérocycle(s), les groupes Z_6 , Z_7 , Z_8 et Z_9 ne formant pas de cycle étant choisis parmi les radicaux précités,

lesdits groupes alkyle, halogénoalkyle, alkoxy, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, ester, cycle carboné, aryle, arylalkyle, alkaryle, aralcényle, aralcynyle, alkylsulfonyle, arylsulfonyle étant tels que définis précédemment,

ledit procédé comprenant la mise en réaction d'un composé de formule (I), avec au moins une oléfine de formule (III) :



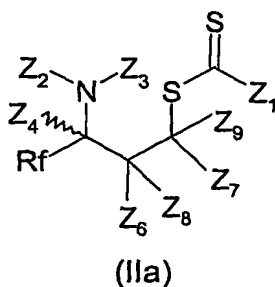
Formule (III)

dans laquelle Z_6 , Z_7 , Z_8 et Z_9 sont tels que définis ci-dessus, en présence d'une source de radicaux libres, dans un solvant organique inerte vis-à-vis des radicaux, et la récupération dudit composé de formule générale (II).

De préférence, X représente $-NZ_2Z_3$, $-OZ_5$ ou Hal, plus préférentiellement NZ_2Z_3 , Z_2 , Z_3 , Z_5 et Hal ayant les définitions précitées pour les composés de formule (I).

L'invention concerne également les composés de formule (II) susceptibles d'être obtenus selon ce procédé.

De préférence, les composés de formule (II) sont des composés dans lesquels $X = NZ_2Z_3$, de formule (IIa) :



Plus précisément, la préparation des composés de formule (II) consiste en une addition radicalaire d'un composé de formule (I) sur une oléfine de formule (III).

De préférence, l'oléfine de formule (III) est une oléfine monosubstituée dans laquelle l'un des groupes Z_6 , Z_7 , Z_8 et Z_9 représente un substituant différent de H, les autres étant H.

De façon particulièrement intéressante, il a été montré que, de façon générale, le groupement $-S-C(=S)-Z_1$ s'additionne sélectivement sur le carbone portant un substituant différent de H de l'oléfine monosubstituée.

Par « sélectivement », on entend un taux de sélectivité de préférence supérieur à 80%, plus préférentiellement supérieur à 90% et mieux encore supérieur à 95%.

Généralement, l'oléfine mise en œuvre est introduite à raison de 1 à 3 équivalents par rapport au composé de formule (I).

A titre d'exemple de cycles hydrocarbonés ou hétérocycles formés par deux des groupements Z_6 , Z_7 , Z_8 ou Z_9 , on peut citer notamment les cycloalkyles tels

que le cyclopropane ou bien des hétérocycles tels que le 1,3-dioxolane, la 1,3-dioxolan-4-one.

De préférence, $-(CH_2)_m-OR^k$ représente un groupe $-(CH_2)_m-OCOAlk$, $-(CH_2)_m-O-CO-Ar$, $-(CH_2)_m-CO-Alk$ ou $-(CH_2)_m-CO-Ar$.

5 A titre d'exemples préférés, on peut citer notamment les groupes $-O-CO-CH_3$, $-CH_2-O-(CO)-CH_3$, $-(CH_2)_2-O-CO-CH_3$, $-(CH_2)_2-CO-CH_3$.

De préférence, $-(CH_2)_m-CH(OR^k)(OR^l)$ se réfère à un groupe $-(CH_2)_m-CH(OAlk_1)(OAlk_2)$ où Alk_1 et Alk_2 sont des groupes alkyles identiques ou différents, tels que définis ci-dessus. A titre d'exemple, on peut citer notamment
10 $-CH_2-CH(OEt)_2$ et $-CH(OEt)_2$.

De préférence, $-(CH_2)_m-P(O)(OR^k)(OR^l)$ se réfère à un groupe $-(CH_2)_m-P(O)(OAlk_1)(OAlk_2)$ où Alk_1 et Alk_2 désignent un groupement alkyle tel que défini ci-dessus. A titre d'exemple, on peut citer notamment $-CH_2-P(O)(OEt)_2$ et le $-CH_2-P(O)(OMe)_2$.

15 De préférence, $-(CH_2)_m-SiR^kR^lR^m$ se réfère à un groupe $-(CH_2)_m-Si(Alk_1)(Alk_2)(Alk_3)$ où Alk_1 , Alk_2 , Alk_3 désignent des groupes alkyles identiques ou différents, tels que définis ci-dessus. A titre d'exemple, on peut citer notamment $-CH_2-SiMe_3$.

De préférence, $-(CH_2)_m-NR^kR^l$ désigne un groupement dans lequel R^k et R^l
20 représentent indépendamment de préférence un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, aryle, aralkyle, hétéroaralkyle, alkylsulfonyle ou forment avec l'atome d'azote auquel ils sont attachés un hétérocycle tel que défini ci-dessus, comprenant de préférence de 4 à 8 atomes de carbone.

Lorsque l'hétérocycle est saturé ou partiellement saturé, il peut comprendre
25 des substituants de type oxo ($O=$) ou thioxo ($S=$).

A titre d'exemple de groupement préféré NR^kR^l , on peut citer notamment les groupes N-arylalkylsulfonamide tel que le N(4-bromo-phényl)méthane sulfonamide.

A titre d'exemple de groupement $-NR^kR^l$ hétérocyclique, on peut citer
30 notamment les hétérocycles pyrrolidin-2-one, isoindolyle-1,3-dione, phthalimide, aziridinyle, pyrrolidinyle, pyrazolidinyle, imidazolidinyle, piperidyle et piperazinyle.

Selon un mode de réalisation spécifique, l'oléfine de formule (III) est un composé dans lequel les groupements Z_6 , Z_7 , Z_8 et Z_9 sont choisis parmi les groupements suivants :

- hydrogène,
- 5 - -OAc,
- -CH₂-OAc,
- -(CH₂)₂-OAc,
- -CH₂-SiMe₃,
- -CH₂-CN,
- 10 - -CH(OEt)₂, -CH₂-CH(OEt)₂,
- -CH₂-P(O)(OEt)₂, -CH₂-P(O)(OMe)₂,
- -(CH₂)₂-COMe,
- pyrrolidin-2-one,
- 2-méthyl-isoindole-1,3-dione,
- 15 - (4-bromo-phényl)-diméthylamine,

ou bien Z_6 , Z_7 , Z_8 et Z_9 forment ensemble deux à deux un cycle 1,3-dioxol-2-one, où le symbole « Ac » représente un groupe acétyle, « Et » représente un groupe éthyle, et « Me » représente un méthyle.

A titre illustratif et non limitatif, l'oléfine de formule (III) mise en œuvre peut
20 être choisie parmi les composés suivants : acétate de vinyle, hex-5-èn-2-one, acétate d'allyle, vinyltriméthylsilane, but-3-énitrile, 3,3-diéthoxypropène, diéthyle allylphosphonate.

La source de radicaux libres désigne, au sens de la présente description, une source capable d'activer les composés de formule (I), et donc d'amorcer la
25 réaction radicalaire. Ceux-ci peuvent, en effet, subir une activation de nature photo-chimique, par exposition à la lumière notamment, ou chimique, par la décomposition d'un peroxyde, par exemple.

De préférence, l'activation résulte de la décomposition d'un amorceur chimique tel qu'un peroxyde ou un composé diazo (décomposition thermique) ou
30 décomposition, par autoxydation avec l'oxygène, d'un composé organométallique tel que le triéthylborane, le diéthylzinc, un trialkylaluminium.

Ainsi, comme exemples de peroxydes particulièrement adaptés à titre de source de radicaux libres dans le procédé de l'invention, on peut notamment citer

le diisobutyryle peroxyde, cumyle peroxyneodecanoate, ter-amyle peroxyneodécanoate, di(2-éthylhexyl) peroxydicarbonate, tert-butyle peroxyneodecanoate, le dibutyle peroxydicarbonate, dicétyle peroxydicarbonate, dimyristyle peroxydicarbonate, tert-butyle peroxyneoheptanoate, tert-amyle peroxy-pivalate, didecanoyle peroxyde, tert-amyle peroxy-2-éthylhexanoate, tert-butyle peroxyisobutyrate, 1,4-di(tert-butylperoxycarbo)cyclohexane, tert-butyle peroxyacétate, tert-butyle peroxybenzoate, di-tert-amyle peroxyde, tert-butyle cumyle peroxyde, le peroxyde de bis-tert-iobutyle, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de dilauroyle ou le di(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonate.

10 Quelle que soit sa nature exacte, la source de radicaux libres mise en œuvre selon le procédé de l'invention est utilisée dans des conditions permettant la production de radicaux libres, ce qui est généralement réalisé par activation thermique, c'est à dire en élevant la température du milieu réactionnel, généralement à une température de l'ordre de l'ambiante (environ 20°C) à 200
15 °C, de préférence de 40°C à 180°C, avantageusement de 80°C à 160 °C. La production de radicaux libres peut également être réalisée à basse température, généralement à une température inférieure à l'ambiante, de préférence de 10 °C à -78°C, en utilisant des sources de radicaux libres sensibles au processus d'autoxydation avec l'oxygène. De façon générale, le choix de la source de
20 radicaux libres dépend de la température à laquelle on souhaite réaliser la réaction.

La quantité de la source de radicaux libres à introduire dans la milieu dépend de plusieurs paramètres dont notamment de son efficacité, de son mode d'introduction, de la pureté des réactifs, de la concentration du milieu réactionnel, de l'efficacité de l'oléfine comme piège à radicaux. Il est des compétences de
25 l'homme de l'art d'ajuster la quantité de source de radicaux libres à introduire dans le milieu en fonction de ces différents paramètres. Généralement, la source de radicaux libres utilisée est introduite en une quantité telle que la quantité de radicaux libres qu'elle est susceptible de libérer est comprise entre 50 % et
30 200 % en mole, et de préférence comprise entre 2 % et 30 % en mole, par rapport à la quantité molaire totale de fonctions thiocarbonylsulfanyles portées par les composés de formule (I) présents dans le milieu.

Le solvant mis en œuvre dans le procédé de préparation des composés de formule (II) est choisi parmi les solvants utilisés classiquement en synthèse radicalaire, comme le 1,2-dichloroéthane, le dichlorométhane, le benzène, le toluène, le trifluorométhylbenzène (trifluorotoluène), le chlorobenzène, l'hexane, le cyclohexane, l'heptane, l'octane, l'acétate d'éthyle, l'alcool tertibutylique.

La réaction est généralement réalisée sous pression atmosphérique, à la température d'ébullition du solvant choisi.

COMPOSES DE FORMULE (II)

Les composés de formule (II) obtenus par le procédé défini précédemment sont nouveaux et constituent également, un objet de la présente invention.

Parmi les composés de formule (II), on peut particulièrement citer :

- l'ester de l'acide S-[1-(2-acétylamino-3,3,3-trifluoro-propyl)-4-oxo-pentyl] dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide S-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl] dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide 3-acétylamino-1-éthoxythiocarbonylsulfanyl-4,4,4-trifluoro-butyle acétique,
- l'ester de l'acide S-(3-acétylamino-4,4,4-trifluoro-1-triméthylsilanylméthyl-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide S-(3-acétylamino-1-cyanométhyl-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide S-(3-acétylamino-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide S-[3-acétylamino-1-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-ylméthyl)-4,4,4-trifluoro-butyl] dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide (4-acétylamino-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyl)-phosphonique diéthylique,
- l'ester de l'acide 4-acétylamino-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyle acétique,

- l'ester de l'acide S-[3-acétylamino-4,4,4-trifluoro-1-(2-oxo-pyrrolidin-1yl)-butyl] dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide S-[3-acétylamino-1-[[4-bromophényl)-méthane-sulfonyl-amino]-méthyl]-4,4,4-trifluoro-butyl)
5 dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide dithiocarbonique S-[1-(2-acétylamino-3,3,3-trifluoro-propyl)-2-phényl-cyclopropane] O-éthyle,
- l'ester de l'acide acétique 4-benzoylamino-2-éthoxythiocarbonyl-sulfanyl-5,5,5-trifluoro-butyle,
- l'ester 4-tertbutyloxycarbamate-2-éthoxythiocarbonyl-sulfanyl-
10 5,5,5-trifluoro-pentylique de l'acide acétique,
- l'ester O-éthylique S-(3-tertbutyloxycarbamate-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithiocarbonique,
- le diester de O-éthyle et de S-(3-tertbutyl-oxycarbamate-1-
15 diéthoxy-méthyl-4,4,4-trifluoro-pentyle) de l'acide dithiocarbonique,
- l'ester de 3-acétyl-1-éthoxythiocarbonylsulfanyl-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide acétique,
- le diester de O-éthyle et de S-(3-acétyl-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-
20 trifluoro-pentyle) de l'acide dithiocarbonique,
- l'ester de O-éthyle et de S-(3-acétyl-1-cyanométhyl-4,4,4-trifluoro)butyle de l'acide dithiocarbonique,
- le diester de O-éthyle et de S-1-(2-acétyl-3,3,3-trifluoro-propyl)-
4-oxo-pentyle de l'acide dithiocarbonique,
- l'ester de 4-[4-bromo-phényl)-méthanesulfonyl-amino]-3-éthoxy-
25 carbonylsulfanyl-1-trifluorométhyl-butyle de l'acide acétique,
- le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-4,4,4-trifluoro-1-triméthylsilanylméthylbutyle de l'acide dithiocarbonique,
- l'ester de 4-chloro-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-
30 pentyle de l'acide acétique,
- l'ester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-ylméthyl)-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithiocarbonique,

- le diester de O-éthyle et de S-1-(2-chloro-3,3,3-trifluoro-propyl)-4-oxo-pentyle de l'acide dithiocarbonique,
- l'ester de diméthyle et de 4-Chloro-2-éthoxythiocarbonyl-sulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyle de l'acide phosphonique,
- 5 - le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-cyanométhyl-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithiocarbonique,
- le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-trifluoro-pentyle de l'acide dithiocarbonique,
- 10 - le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-(4-chloro-phénoxyméthyl)-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithiocarbonique,
- le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-4,4,4-trifluoro-1-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-butyle de l'acide dithiocarbonique.

15 Les composés de formule (II) sont particulièrement intéressants notamment à titre d'intermédiaire de synthèse organique, en particulier en chimie radicalaire. En effet, comme les composés de formule (I), ces composés possèdent de façon surprenante une grande réactivité, notamment en chimie radicalaire, en particulier vis-à-vis des oléfines et tout particulièrement vis-à-vis
20 des oléfines monosubstituées.

 Les composés de formule (II) constituent ainsi des intermédiaires clés pour la synthèse organique de composés fonctionnalisés tels que les dérivés α -perfluoroalkylamines, les α -perfluoroalcools ou les halogénures de α -perfluoroalkyles, généralement difficiles d'accès.

25 PROCEDES DE TRANSFORMATION DES COMPOSES DE FORMULE (II)

 Le procédé de transformation des composés de formule (II) constitue également un objet de la présente invention.

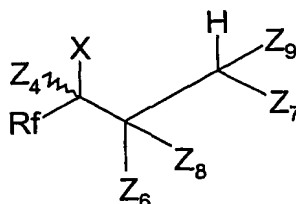
30 En l'occurrence, le procédé selon l'invention comprend la mise en oeuvre d'un composé de formule (II) dans l'une des réactions suivantes :

- réduction,
- élimination,

- addition sur une oléfine,
- oxydation du carbone portant la fonction thiocarbonylsulfanyle en aldéhyde,

lesdites réactions aboutissant à la transformation ou au déplacement de la
 5 fonction thiocarbonylsulfanyle.

Par réaction de « réduction » au sens de la présente description, on
 entend toute réaction impliquant l'apport d'électrons par un réactif réducteur riche
 en électrons à la fonction thiocarbonylsulfanyle du composé de formule (II). Cette
 réaction se traduit par la substitution de la fonction thiocarbonylsulfanyle par un
 10 atome d'hydrogène tel que représenté dans la formule générale (IV) :

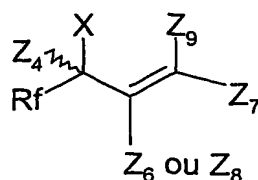


Formule (IV)

dans laquelle les groupes Rf, X, Z4, Z6, Z7, Z8 et Z9, ont le sens précité pour les
 composés de formule (II).

On préfère particulièrement les composés de formule (IV) dans laquelle X
 15 = -NZ₂Z₃ où Z₂ et Z₃ ont le sens précité.

La réaction « d'élimination », au sens où elle est employée dans la
 présente description, désigne une réaction résultant de deux départs successifs
 ou concertés de deux entités de nature différente, à savoir d'un proton H⁺
 provoqué par l'attaque d'une base, d'une part, et le départ de l'anion ⁻S(CS)Z₁
 20 provoqué par le carbanion voisin (en α). Cette réaction conduit à l'obtention d'un
 produit comprenant une double liaison entre le carbone portant initialement la
 fonction thiocarbonylsulfanyle et le carbone en α, répondant à la formule
 générale (V):



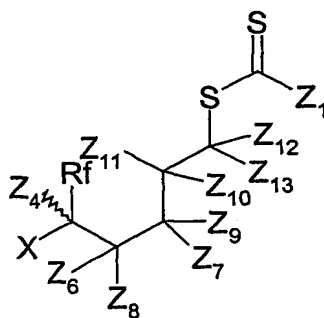
Formule (V)

Le procédé de préparation des composés de formule (IV) selon l'invention comprend donc la mise en œuvre d'un composé de formule (II) dans lequel les groupes X, Z₄, Z₆, Z₇, Z₈ et Z₉ et Rf ont le sens précité, étant entendu que l'un au moins des groupes Z₆ et Z₈ représente un atome d'hydrogène, avec une base.

A titre d'exemple de base, on peut citer notamment le fluorure de tétrabutylammonium.

De préférence, X représente NZ₂Z₃ où Z₂ et Z₃ ont le sens précité.

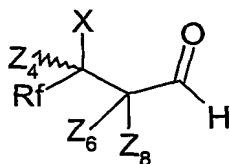
Une réaction « d'addition radicalaire » d'un composé (II) sur une oléfine Z₁₀Z₁₁(C=C)Z₁₂Z₁₃, en présence d'une source de radicaux libres, répondant aux définitions soumises précédemment, conduit à l'obtention d'un composé répondant à la formule générale (VI) :



Formule (VI)

dans laquelle Rf, X, Z₄, Z₆, Z₇, Z₈ et Z₉ sont tels que définis précédemment et Z₁₀, Z₁₁, Z₁₂ et Z₁₃ répondent aux définitions précitées pour Z₆, Z₇, Z₈ et Z₉.

Par « oxydation du carbone portant la fonction thiocarbonylsulfanyle en aldéhyde », on entend toute réaction, en présence d'un acide organique ou minéral, d'un composé de formule (II) dans laquelle Z₇, Z₉ représentent chacun un radical acyloxy- et un atome d'hydrogène, conduisant aux composés de formule générale (VII) :



Formule (VII)

dans laquelle Rf, X, Z₄, Z₆ et Z₈ sont tels que définis précédemment.

De préférence, X représente -NZ₂Z₃ où Z₂ et Z₃ ont le sens précité.

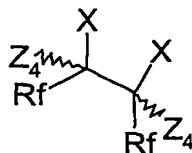
L'aldéhyde (VII) obtenu sous la forme d'un acétal entre également dans l'esprit de l'invention.

A titre illustratif des composés obtenus par un des procédés de transformation des composés de formule (II) ci-dessus, on peut citer en particulier :

- le *N*-[3-(2-Oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-trifluorométhyl-allyl] acétamide,
- le *N*-[4-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-1-trifluorométhyl-butyl] acétamide,
- l'ester de l'acide dithiocarbonique S-{1-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-ylméthyl]-2,2-diéthoxy-éthyl} ester O-éthylque,
- le *N*-[1-(5-Bromo-1-méthanesulfonyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-ylméthyl)-2,2,2-trifluoro-éthyl]-acétamide,
- le *N*-(3,3-diméthoxy-1-trifluorométhyl-propyl)-acétamide,
- 4-acétyl-5,5,5-trifluoro-pent-1-ène,
- l'ester de 1-[5-bromo-1-méthanesulfonyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-ylméthyl)-2,2,2 -trifluoro-éthyle] de l'acide acétique,
- 1-(3-chloro-4,4,4-trifluoro-but-1-ényl)-pyrrolidin-2-one,
- 2-(4-chloro-5,5,5-trifluoro-pentyl)-isoindole-1,3-dione.

PROCEDE DE PREPARATION DES COMPOSES DE FORMULE (VIII)

Après activation photochimique ou chimique en l'absence de composés réactifs, les composés de formule (I) peuvent conduire à la formation d'un composé de formule générale (VIII) :



FORMULE (VIII)

dans laquelle X et Z₄ sont tels que définis ci-dessus, et R_f représente :

- (i) un atome de fluor ;
- (ii) fluoroalkyle, plus préférentiellement perfluoroalkyle ;

(iii) un radical aryle poly- ou per-halogéné, ou
(iv) un radical choisi parmi $R_A\text{-CF}_2$, $R_A\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$, $R_A\text{-CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-}$, $\text{CF}_3\text{-C}(\text{R}_A)\text{F-}$ et $(\text{CF}_3)\text{R}_A\text{-}$ avec R_A choisi parmi un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles.

De préférence, X représente $\text{-NZ}_2\text{Z}_3$ ou -OZ_5 , plus préférentiellement $\text{-NZ}_2\text{Z}_3$, Z_2 , Z_3 et Z_5 étant tels que définis précédemment.

A titre illustratif des composés de formule (VIII) préférés, on peut notamment citer l'ester de 2-benzoxo-3,3,3-trifluoro-1-trifluorométhyl-propyle de l'acide benzoïque et le N-(2-acétylamino-3,3,3-trifluoro-méthylpropyl)acétamide.

Le procédé de préparation de tels composés de formule (VIII) constitue, selon un autre aspect, un objet de l'invention.

Plus précisément, le procédé selon l'invention comprend une étape de dimérisation radicalaire d'un composé de formule générale (I) et une étape de récupération dudit composé de formule (VIII).

Au sens de la présente invention, on entend par *dimérisation radicalaire*, la formation d'une liaison carbone-carbone entre deux radicaux (X) $(\text{Rf})(\text{Z}_4)\text{C}^\bullet$ identiques.

Cette réaction comprend la mise en œuvre d'un composé de formule (I), de préférence (Ia) ou (Ib), avec une source de radicaux libres.

Dans ce cadre, il est particulièrement préféré que l'un au moins des groupes Z_2 et Z_3 représente un groupe acyle.

De préférence, Z_5 représente un groupement acyle, y compris aroyle, plus préférentiellement un groupe benzoyle.

En ce qui concerne les conditions de température et de pression ainsi que la nature du solvant et de la source de radicaux libres convenant particulièrement au procédé de dimérisation radicalaire selon l'invention, elles répondent aux définitions précédemment soumises pour le procédé de préparation des composés de formule (II).

En général, le composé (VIII) est obtenu dans ce cadre par dimérisation du radical issu du composé (I) sur lui-même, en présence d'une quantité au moins stœchiométrique d'une source de radicaux libres.

Comme il a été précédemment souligné, un avantage des composés (I) selon l'invention est qu'ils possèdent une grande réactivité en synthèse radicalaire, notamment vis-à-vis des oléfines.

Ces composés s'avèrent particulièrement utiles dans ce cadre pour introduire un groupement (X)(Rf)(Z₄)C-, notamment sur une grande variété d'oléfines, fonctionnalisées ou non.

Un autre avantage est que le procédé de préparation des composés de formule (II) constitue une voie d'accès aux dérivés α -perfluoroalkylamine particulièrement flexible. En effet, la fonction thiocarbonylsulfanyle (Z₁-C(=S)-S-) présente sur le composé (II) peut être aisément réduite, éliminée, ou bien encore donner lieu à plusieurs réactions radicalaires successives. Les produits résultants peuvent ainsi représenter un squelette particulièrement avantageux pour accéder à des structures trifluorométhylées complexes.

De manière générale, les produits de départs et réactifs mis en oeuvre dans les procédés de préparation des composés de formule (I), (II), et (VIII) sont peu coûteux.

De plus, le procédé de préparation des composés de formule (II) selon l'invention requiert avantageusement des conditions expérimentales neutres d'où une compatibilité avec un grand nombre de fonctions chimiques qui peuvent être présentes sur le partenaire oléfinique.

De façon particulièrement intéressante, les composés de formule (II) au sens de l'invention, constituent un accès convergent et rapide à des structures élaborées contenant une grande diversité de fonctions.

Enfin, la présence du groupe thiocarbonylsulfanyle, en particulier d'un groupe xanthate, sur le produit d'arrivée (II) fournit avantageusement une entrée à la chimie extrêmement riche du soufre (via les thiols, les sulfures, les sulfones, les acides sulfoniques, les sulfonamides, les sels de sulfonium, les ylures de soufre, etc.)

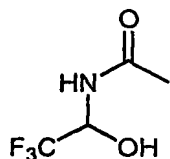
Les exemples suivants sont présentés à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

EXEMPLES

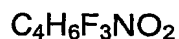
EXEMPLE DE PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSES DE FORMULE (IA)

- 5 Exemple 1 : Préparation du dithiocarbonate S-[1-(N-acétylamino)-2,2,2-trifluoroéthyl]-O-éthyle

a) N-(2,2,2-trifluoro-1-hydroxy-éthyl)-acétamide



10



$$M = 157,09 \text{ g.mol}^{-1}$$

Réaction :

Une solution de 2,2,2-trifluoro-1-méthoxy-éthanol (6,50 g, 50 mmol) et d'acétamide (2,95 g, 50 mmol) dans 75 ml de 1,4-dioxane est portée au reflux pendant une heure. Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel

- 15 est concentré sous pression réduite avant d'être purifié.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 4/6).

Produit :

Cristallin blanc.

- 20 Rendement :

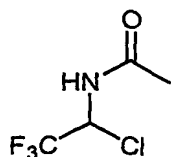
65%

PF (°C)

117-119 (acétate d'éthyle-heptane)

25

b) N-(1-Chloro-2,2,2-trifluoro-éthyl)-acétamide



$$M = 175,54 \text{ g.mol}^{-1}$$

Réaction :

Une solution de l'alcool a (2,00 g, 12,73 mmol) et de pentachlorure de phosphore (3,05 g, 14,64 mmol) est agitée à température ambiante pendant 30 minutes puis à 70°C pendant 15 minutes. Après évaporation sous pression réduite, le résidu

5 est purifié.

Purification :

Cristallisation.

Produit :

Cristallin blanc.

10 Rendement :

59%

PF (°C)

78-81 (éther de pétrole)

15

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

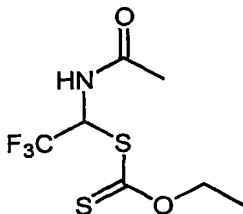
2,14 (s, 3H, COCH₃); 6,34 (qd, J= 5,3 Hz, 11,1 Hz, 1H, CF₃CH); 6,47 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH).

20 IR (ν, cm⁻¹)(CCl₄)

3436 (NH); 3315 (NH); 2995; 1726 (C=O); 1497; 1370; 1345; 1282; 1253; 1221; 1203; 1140.

c) Ester de l'acide dithiocarbonique S-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl) ester

25 O-éthylque



C₇H₁₀F₃NO₂S₂

M= 261,29 g.mol⁻¹

Réaction :

A une solution du composé chloré b (208 mg, 1,18 mmol) dans 5 ml d'acétone

est ajouté le sel d'éthylxanthogénate de potassium (208 mg, 1,29 mmol). Après 15 minutes à température ambiante le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite. Le résidu est repris dans l'éther, filtré et concentré à nouveau sous pression réduite.

5 Purification :

chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 2/8).

Produit :

Cristallin blanc.

Rendement :

10 100%

RMN¹H (δ , ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,44 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 2,09 (s, 3H, COCH₃); 4,69 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH₃CH₂); 6,59 (qd, J= 7,6 Hz, 10,0 Hz, 1H, CF₃CH); 6,89 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH).

RMN¹³C (δ , ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,68 (CH₃CH₂); 22,96 (CH₃CO); 57,83 (q, J= 38 Hz, CF₃CH); 71,42 (CH₂CH₃); 123,48 (q, J= 280 Hz, CF₃); 169,63 (C=O); 206,87 (C=S).

IR (ν , cm⁻¹)(CCl₄)

3441 (NH); 2983; 1714 (C=O); 1489; 1368; 1331; 1270; 1234; 1196; 1122; 1047.

PF (°C)

25 84-86 (acétate d'éthyle-heptane)

Masse (IC, NH₃)

262 (MH⁺), 279 (MNH₄⁺).

Microanalyse

Elément:

Carbone

Hydrogène

Calculé (%)

32,18

3,86

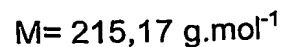
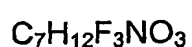
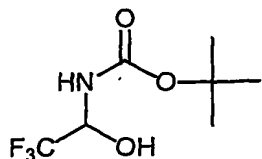
Trouvé (%)

32,57

3,91

Exemple 2 : Préparation du diester O-éthyle et de S-1-benzoyl-amino-2,2,2-trifluoro-éthyle de l'acide dithiocarbonique

a) N-(2,2,2-trifluoro-1-hydroxy-éthyl)tert-butylcarbamate



5 Réaction :

Une solution de 2,2,2-trifluoro-1-méthoxy-ethanol (1,63 g, 12,5 mmol) et de *tert*-butylcarbamate (1,46 g, 12,5 mmol) dans le 1,4-dioxane (20 mL) est portée au reflux pendant une heure. Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite avant d'être purifié.

10 Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 4/6).

Produit :

Cristaux blancs.

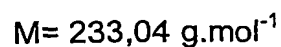
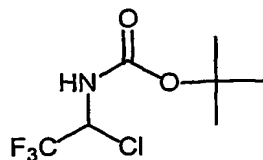
Rendement :

15 55 %.

Tf

118 °C (acétate d'éthyle-heptane)

20 b) N-(1-Chloro-2,2,2-trifluoro-éthyl)-acétamide



Réaction :

A une solution de l'alcool A8 (250 mg, 1,16 mmol) dans le dichlorométhane (10mL) sont ajoutés du chlorure de thionyle (85 μL , 1,16 mmol) et de la pyridine (95 μL , 1,4 mmol). Après 1h30 au reflux, le mélange réactionnel est refroidi et concentré sous pression réduite.

Produit :

Cristaux jaunes.

Rendement :

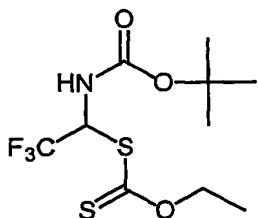
61%

5

Tf

125 °C (acétate d'éthyle-heptane)

10 c) Diester de O-éthyle et de S-1-benzoylamino-2,2,2-trifluoro-éthyle de l'acide dithiocarbonique



$C_{10}H_{16}F_3NO_3S_2$ $M = 319,05 \text{ g.mol}^{-1}$

Réaction :

A une solution du composé chloré A10 (165 mg, 0,71 mmol) dans l'acétone (8 mL) est ajouté le sel d'éthylxanthogénate de potassium (230 mg, 1,42 mmol).

15 Après 30 min à température ambiante le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite. Le résidu est repris dans l'éther, filtré et concentré à nouveau sous pression réduite.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 2/98).

20 Produit :

Cristaux blancs.

Rendement :

100%

25 RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,52 (s, 9H, 3xCH₃) ; 1,64 (t, J = 6,8 Hz, 3H, CH₂CH₃) ; 4,69 (m, 2H, CH₃CH₂) ; 5,21 (d, J = 10,0 Hz, 1H, NH) ; 6,32 (m, 1H, CF₃CH).

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,6 (CH_3CH_2); 28,1 ($3\times\text{CH}_3$); 57,8 (q, $J = 38$ Hz, CF_3CH); 69,5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 71,4 (CH_2CH_3); 120,4 (q, $J = 278$ Hz, CF_3); 167,6 ($\text{C}=\text{O}$); 205,6 ($\text{C}=\text{S}$).

IR (ν , cm^{-1}) (CCl_4)

5 3441 (NH); 2983; 2358; 1737 ($\text{C}=\text{O}$); 1489; 1368; 1335; 1236; 1193; 1153; 1123; 1048.

Tf

80 °C (acétate d'éthyle-heptane)

10 Masse (IC, NH_3)

320 (MH^+), 337 (MNH_4^+).

15	Microanalyse :	Elément	Carbone	Hydrogène
		Calculé (%)	37,61	5,05
		Trouvé (%)	37,42	5,23

ADDITIONS RADICALAIRES

20

Mode opératoire général :

25 Une solution de xanthate (n mmol) et d'oléfine ($2n$ mmol) dans le 1,2-dichloroéthane ($2n$ mL) est portée au reflux sous argon pendant quelques minutes avant d'y ajouter du peroxyde de lauroyle (DLP) à raison de 2 à 5 mol% / n toutes les 90 min. Une fois le xanthate de départ entièrement consommé, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante puis concentré sous pression réduite avant d'être purifié.

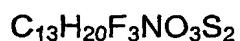
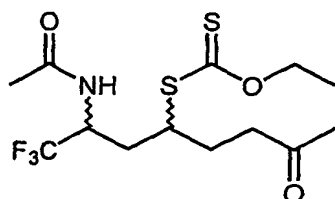
30

PROCÉDE DE PRÉPARATION DES COMPOSÉS FORMULE DE (IIA)

ADDITIONS RADICALAIRES

Exemple 3 :

5 Ester de l'acide S-[1-(2-acétylamino-3,3,3-trifluoro-propyl)-4-oxo-pentyl]
dithiocarbonique ester O-éthylique



$$M = 359,43 \text{ g.mol}^{-1}$$

Réaction :

- 10 Effectuée selon le mode opératoire général avec 160 mg (0,61 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 142 μl (1,23 mmol) de hex-5-en-2-one dans 2 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 5% de DLP et 1 heure 30 minutes de reflux.

Purification :

- 15 Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/1).

Produit :

Huile jaune pâle.

Rendement :

88% (2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)

20

RMN¹H (δ , ppm) (CDCl_3 , 400 MHz).

- 1,37 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH_2CH_3); 1,39 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH_2CH_3); 1,67-1,86 (m, 2H); 1,90-2,16 (m, 6H); 1,98 (s, 3H, COCH_3); 2,10 (s, 3H, COCH_3); 2,11 (s, 3H, COCH_3); 2,12 (s, 3H, COCH_3); 2,51-2,70 (m, 4H); 3,64 (m, 1H, CHS); 3,87 (m, 1H, CHS); 4,58 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H, CH_3CH_2); 4,61 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H, CH_3CH_2); 4,75 (m, 1H, CF_3CH); 4,81 (m, 1H, CF_3CH); 6,35 (d, $J = 9,4$ Hz, 1H, NH); 6,57 (d, $J = 10,0$ Hz, 1H, NH).

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,78 (2 CH₃CH₂); 23,07 (2 CH₃CON); 25,59 (CH₂); 29,16(CH₂); 29,97 (CH₃CO);
30,06 (CH₃CO); 32,74 (CH₂); 34,19 (CH₂); 40,24 (CH₂); 40,61 (CH₂); 46,51
(CHS); 47,07 (CHS); 48,33 (q, J= 32 Hz, CF₃CH); 48,56 (q, J= 30 Hz, CF₃CH);
5 70,49 (CH₂CH₃); 70,65 (CH₂CH₃); 124,88 (q, J= 281 Hz, CF₃); 125,10 (q, J= 281
Hz, CF₃); 170,39 (NC=O); 170,77 (NC=O); 207,32 (C=O); 208,15 (C=O); 213,69
(C=S); 214,09 (C=S).

IR (ν, cm⁻¹)

10 3442 (NH); 2983; 1714 (C=O); 1703 (C=O); 1504; 1443; 1369; (CCl₄) 1238;
1185; 1133; 1112; 1050.

Masse (IC, NH₃)

360 (MH⁺), 377 (MNH₄⁺).

15

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	43,44	5,61
	Trouvé (%)	43,65	5,77

Exemple 4 :

20 Ester de l'acide S-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl] dithiocarbonique ester O-éthylque

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 200 mg (2,31 mmol) de 1,3-dioxol-2-one dans 1,5 ml
25 de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 20% de DLP et 6 heures de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (éther-éther de pétrole 4/6 à 6/4).

Produit :

Premier diastéréoisomère :

R_f (éter-éter de pétrole 6/4) = 0,30, huile jaune pâle qui cristallise lentement avec le temps.

5 Second diastéréoisomère :

R_f (éter-éter de pétrole 6/4) = 0,16, cristallin incolore.

Rendement :

72% (2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)

10 Premier diastéréoisomère

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,46 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 2,16 (s, 3H, COCH₃); 4,69 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH₃CH₂); 5,12 (d, J= 5,3 Hz, 1H, CF₃CH(NAc)CH); 5,17 (qd, J= 7,6 Hz, 10,0 Hz, 1H, CF₃CH); 6,04 (d, J= 5,3 Hz, 1H, CHS); 7,38 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH).

15

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,56 (CH₃CH₂); 22,61 (CH₃CO); 51,18 (q, J= 29 Hz, CF₃CH); 71,55 (CH₂CH₃); 77,68 (CF₃CH(NAc)CH); 83,55 (CHS); 123,16 (q, J= 283 Hz, CF₃); 152, 95 (OC=O); 171,92 (NC=O); 205,72 (C=S).

20

IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

3432 (NH); 3343 (NH); 2959; 1842; 1816 (C=O); 1741 (C=O); 1709; 1500; 1709; 1500; 1371; 1273; 1236; 1192; 1141; 1047.

25 Masse (IC, NH₃)

348 (MH⁺); 365 (MNH₄⁺).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	34,58	3,48
	Trouvé (%)	34,28	3,47

30

Second diastéréoisomère

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,48 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH_2CH_3); 2,13 (s, 3H, COCH_3); 4,72 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H, CH_3CH_2); 4,85 (dd, $J = 5,3$ Hz, 5,3 Hz, 1H, $\text{CF}_3\text{CH}(\text{NAc})\text{CH}$); 5,19 (qdd, $J = 7,6$ Hz, 5,3 Hz, 10,0 Hz, 1H, CF_3CH); 6,06 (d, $J = 10,0$ Hz, 1H, NH); 6,35 (d, $J = 5,3$ Hz, 1H, CHS).

5 RMN^{13}C (δ , ppm) (CD_3OD , 100 MHz)

13,86 (CH_3CH_2); 22,40 (CH_3CO); 52,86 (q, $J = 30$ Hz, CF_3CH); 72,75 (CH_2CH_3); 77,29 ($\text{CF}_3\text{CH}(\text{NAc})\text{CH}$); 85,58 (CHS); 125,03 (q, $J = 283$ Hz, CF_3); 153,75 ($\text{OC}=\text{O}$); 173,66 ($\text{NC}=\text{O}$); 208,71 ($\text{C}=\text{S}$).

10 IR (ν , cm^{-1}) (CCl_4)

3258 (NH); 3064 (NH); 2985; 1818 ($\text{C}=\text{O}$); 1686; 1549; 1442; 1360; 1298; 1255; 1135; 1076; 1047.

Masse (IC, NH_3)

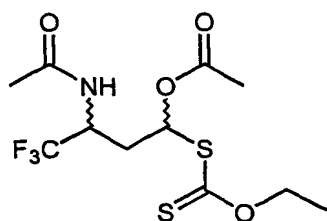
15 348 (MH^+); 365 (MNH_4^+).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	34,58	3,48
	Trouvé (%)	34,81	3,44

20

Exemple 5 :

Ester de l'acide 3-acétylamino-1-éthoxythiocarbonylsulfanyl-4,4,4-trifluoro-butyl acétique



$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{NO}_4\text{S}_2$ $M = 347,38 \text{ g.mol}^{-1}$

25

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 85 μL (0,92 mmol) d'acétate de vinyl dans 1,5 ml de

1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 2,5% de DLP et 1 heures et 30 minutes de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 2/8 à 3/7).

5 Produit :

Huile épaisse jaune pâle qui cristallise avec le temps

Rendement :

95% (2 diastéréoisomères dans un rapport 4/6)

10 RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,38 (t, J= 7,6 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,39 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 2,03 (s, 6H, COCH₃); 2,06 (s, 3H, COCH₃); 2,07 (s, 3H, COCH₃); 2,12-2,22 (m, 2H, CF₃CH(NAc)CH₂); 2,38-2,51 (m, 2H, CF₃CH(NAc)CH₂); 4,60 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH₃CH₂); 4,61 (q, J= 7,6 Hz, 2H, CH₃CH₂); 4,70-4,83 (m, 2H, CF₃CH); 6,53 (dd, J= 10,0 Hz, 2,9 Hz, 1H, CHS); 6,62 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH); 6,64 (dd, J= 8,2 Hz, 4,7 Hz, 1H, CHS); 6,78 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH).

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,60 (CH₃CH₂); 20,66 (CH₃CO); 20,77 (CH₃CO); 22,80 (CH₃CO); 22,96 (CH₃CO); 32,66 (CH₂CHS); 33,33 (CH₂CHS); 47,36 (q, J= 32 Hz, CF₃CH); 47,65 (q, J= 32 Hz, CF₃CH); 70,45 (CH₂CH₃); 70,73 (CH₂CH₃); 76,00 (CHS); 78,30 (CHS); 124,63 (q, J= 281 Hz, CF₃); 124,71 (q, J= 281 Hz, CF₃); 168,95 (C=O); 169,67 (C=O); 170,48 (C=O); 170,72 (C=O); 209,33 (C=S); 209,86 (C=S).

25 IR (ν, cm⁻¹)(CCl₄)

3429 (NH); 2982; 1767 (C=O); 1706 (C=O); 1503; 1369; 1235; 1188; 1137; 1049.

Masse (IC, NH₃)

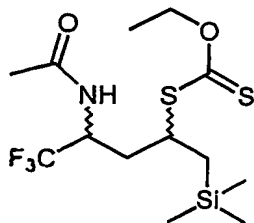
288 (M-AcOH+H⁺); 348 (MH⁺); 365 (MNH₄⁺).

30

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	38,03	4,64
	Trouvé (%)	37,79	4,51

Exemple 6 :

Ester de l'acide S-(3-acétylamino-4,4,4-trifluoro-1-triméthylsilanylméthyl-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique



5

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 364 μl (2,29 mmol) d'allyl-triméthyl-silane dans 1,5 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 5% de DLP et

10 1 heure de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/9 à 2/8).

Produit :

Premier diastéréoisomère :

15 R_f (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/9) = 0,38, cristallin incolore.

Second diastéréoisomère :

R_f (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/9) = 0,19, cristallin incolore.

Rendement :

20 95% (2 diastéréoisomères dans un rapport 40/60)

Premier diastéréoisomère (majoritaire)

RMN¹H (δ , ppm) (CDCl_3 , 400 MHz)

0,03 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 0,85-1,16 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1,42 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH_2CH_3); 1,93-2,16 (m, 2H, $\text{CF}_3\text{CH}(\text{NAc})\text{CH}_2$); 2,11 (s, 3H, COCH_3); 3,64 (m, 1H, CHS); 4,63 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H, CH_3CH_2); 4,71 (m, 1H, CF_3CH); 6,00 (d, $J = 9,4$ Hz, 1H, NH).

RMN¹³C (δ , ppm) (CDCl_3 , 100 MHz)

-0,82 (Si(CH₃)₃); 13,87 (CH₃CH₂); 19,48 (CH₂); 23,12 (CH₃CO); 37,37 (CH₂); 43,79 (CHS); 48,44 (q, J= 32 Hz, CF₃CH); 70,29 (CH₂CH₃); 124,99 (q, J= 281 Hz, CF₃); 170,34 (NC=O); 215,11 (C=S).

IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

5 3432 (NH); 2956; 1701 (C=O); 1507; 1250; 1218; 1184; 1130; 1112; 1051.

Masse (IC, NH₃)

254 (M-HSCSOEt+H⁺); 376 (MH⁺); 393 (MNH₄⁺).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
10	Calculé (%)	41,58	6,44
	Trouvé (%)	41,48	6,41

Second diastéréoisomère (minoritaire)

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

15 0,07 (s, 9H, Si(CH₃)₃); 1,04-1,19 (m, 2H, CH₂Si(CH₃)₃); 1,40 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,94-2,21 (m, 2H, CF₃CH(NAc)CH₂); 2,03 (s, 3H, COCH₃); 4,02 (m, 1H, CHS); 4,63 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH₃CH₂); 4,84 (m, 1H, CF₃CH); 6,03 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH).

20 RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

-0,68 (Si(CH₃)₃); 13,86 (CH₃CH₂); 23,18 (CH₂); 23,26 (CH₃CO); 35,07 (CH₂); 44,98 (CHS); 48,50 (q, J= 28 Hz, CF₃CH); 70,11 (CH₂CH₃); 125,13 (q, J= 281 Hz, CF₃); 170,09 (NC=O); 213,53 (C=S).

25 IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

3441 (NH); 2955; 1704 (C=O); 1441; 1367; 1251; 1217; 1183; 1129; 1112; 1048.

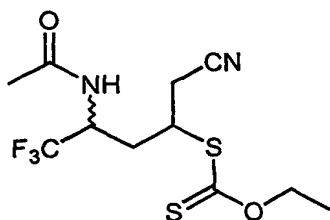
Masse (IC, NH₃)

254 (M-HSCSOEt+H⁺); 376 (MH⁺); 393 (MNH₄⁺).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	41,58	6,44
	Trouvé (%)	41,49	6,45

Exemple 7 :

- 5 Ester de l'acide dithiocarbonique S-(3-acétylamino-1-cyanométhyl-4,4,4-trifluorobutyl) ester O-éthylique

Réaction :

- Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 184 μL (2,29 mmol) de but-3-enitrile dans 1,5 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 15% de DLP et 4 heures et 30 minutes de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 3/7).

- 15 Produit :

Huile épaisse jaune pâle.

Rendement :

87% (2 diastéréoisomères dans un rapport 4/6).

- 20 RMN^1H (δ , ppm) (CDCl_3 , 400 MHz)

1,39 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH_2CH_3); 1,40 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH_2CH_3); 1,99 (s, 3H, COCH_3); 2,06 (s, 3H, COCH_3); 2,02-2,31 (m, 4H, $\text{CF}_3\text{CH}(\text{NAc})\text{CH}_2$); 2,82-3,02 (m, 4H, CH_2CN); 3,92 (m, 1H, CHS); 4,01 (m, 1H, CHS); 4,61 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H, CH_3CH_2); 4,63 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H, CH_3CH_2); 4,73 (m, 1H, CF_3CH); 4,82 (m, 1H, CF_3CH); 6,90 (d, $J = 10,0$ Hz, 1H, NH); 7,01 (d, $J = 9,4$ Hz, 1H, NH).

RMN^{13}C (δ , ppm) (CDCl_3 , 100 MHz)

13,66 (CH₃CH₂); 22,28 (CH₂); 22,79 (CH₃CO); 24,21 (CH₂); 30,40 (CH₂); 31,39 (CH₂); 42,48 (CHS); 43,11 (CHS); 48,20 (q, J= 30 Hz, CF₃CH); 48,27 (q, J= 30 Hz, CF₃CH); 70,98 (CH₂CH₃); 71,14 (CH₂CH₃); 116,53 (CN); 116,90 (CN); 124,52 (q, J= 281 Hz, CF₃); 124,71 (q, J= 281 Hz, CF₃); 170,93 (C=O); 171,24 (C=O);
 5 211,24 (C=S); 211,34 (C=S).

IR (ν, cm⁻¹)(CCl₄)

3438 (NH); 2984; 1701 (C=O); 1505; 1442; 1369; 1237; 1191; 1139; 1112; 1049.

10 Masse (IC, NH₃)

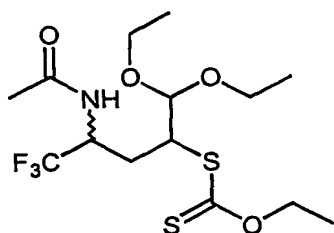
329 (MH⁺); 346 (MNH₄⁺).

15	Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
		Calculé (%)	40,23	4,60
		Trouvé (%)	40,39	4,53

Exemple 8 :

Ester de l'acide S-(3-acétylamino-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-trifluoro-butyl)

20 dithiocarbonique ester O-éthylque



C₁₄H₂₄F₃NO₄S₂ M= 391,47 g.mol⁻¹

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 351 μL (2,29 mmol) de 3,3-diéthoxy-propène dans 1,5
 25 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 5% de DLP et 1 heure 30 minutes de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 3/7).

Produit :

Huile épaisse jaune pâle.

Rendement :

95% (2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1).

5

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,16 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,17 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,20 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,21 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,38 (t, J= 7,0 Hz, 6H, CH₂CH₃); 1,80-2,19 (m, 3H, CF₃CH(NAc)CH₂); 1,98 (s, 3H, COCH₃); 2,05 (s, 3H, COCH₃); 2,49 (m, 1H, CF₃CH(NAc)CH₂); 3,43-3,76 (m, 8H, CH₃CH₂); 3,95-4,05 (m, 2H, CHS); 4,52 (d, J= 3,0 Hz, 1H, CH(OEt)₂); 4,59 (d, J= 3,0 Hz, 1H, CH(OEt)₂); 4,61 (q, J= 7,0 Hz, 4H, CH₃CH₂); 4,73-4,91 (m, 2H, CF₃CH); 6,19 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH); 6,31 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH).

15

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,78 (2 x CH₃CH₂); 15,08 (2 x CH₃CH₂); 15,15 (CH₃CH₂); 15,34 (CH₃CH₂); 23,04 (CH₃CO); 23,13 (CH₃CO); 25,80 (CH₂CHS); 28,46 (CH₂CHS); 48,42 (q, J= 30 Hz, CF₃CH); 49,08 (q, J= 30 Hz, CF₃CH); 49,88 (CHS); 50,44 (CHS); 64,09 (CH₂CH₃); 64,31 (CH₂CH₃); 64,76 (CH₂CH₃); 65,54 (CH₂CH₃); 70,54 (CH₂CH₃); 70,63 (CH₂CH₃); 102,75 (CH(OEt)₂); 103,95 (CH(OEt)₂); 124,94 (q, J= 281 Hz, CF₃); 125,17 (q, J= 283 Hz, CF₃); 170,14 (C=O); 171,32 (C=O); 213,91 (C=S); 214,79 (C=S).

IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

25

3443 (NH); 2979; 2930; 2875; 1741 (C=O); 1703 (C=O); 1508; 1443; 1370; 1341; 1284; 1218; 1185; 1135; 1112; 1054.

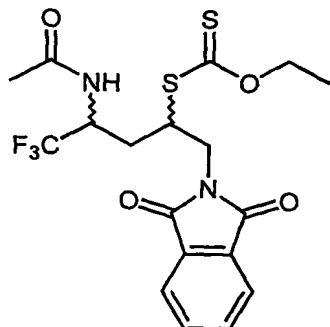
Masse (IC, NH₃)

346 (M-EtOH+H⁺).

30

Exemple 9 :

Ester de l'acide S-[3-acétylamino-1-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-ylméthyl)-4,4,4-trifluoro-butyl] dithiocarbonique ester O-éthylque



5

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 286 mg (1,53 mmol) d'allyl phthalimide dans 1,5 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 10% de DLP et 3 heures de reflux.

10

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 4/6).

Produit :

Cristallin incolore.

15

Rendement :

77% (2 diastéréoisomères dans un rapport 6/4)

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,33 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,37 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 2,02-2,24 (m, 4H, CF₃CH(NAc)CH₂); 2,02 (s, 3H, COCH₃); 2,19 (s, 3H, COCH₃); 3,93-4,06 (m, 4H, CH₂N); 4,16-4,23 (m, 1H, CHS); 4,23-4,30 (m, 1H, CHS); 4,51 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH₃CH₂); 4,57 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH₃CH₂); 4,90-5,11 (m, 2H, CF₃CH); 6,44 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH); 6,53 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH); 7,70-7,73 (m, 4H, H_{Ar.}); 7,79-7,84 (m, 4H, H_{Ar.}).

25

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,62 (CH₃CH₂); 13,71 (CH₃CH₂); 23,13 (CH₃CO); 23,19 (CH₃CO); 23,96 (CF₃CH(NAc)CH₂); 30,42 (CF₃CH(NAc)CH₂); 39,03 (CH₂N); 41,56 (CH₂N); 45,89 (CHS); 46,34 (CHS); 48,24 (q, J= 31 Hz, CF₃CH); 48,62 (q, J= 31 Hz, CF₃CH); 70,68 (CH₂CH₃); 70,71 (CH₂CH₃); 123,52 (CH_{Ar}); 123,61 (CH_{Ar}); 124,85 (q, J= 279 Hz, CF₃); 124,99 (q, J= 280 Hz, CF₃); 131,67 (C_{qAr}); 131,72 (C_{qAr}); 134,36 (2 x CH_{Ar}); 168,17 (2 x C=O_{Ar}); 168,24 (2 x C=O_{Ar}); 170,34 (C=O); 170,75 (C=O); 211,90 (C=S); 212,75 (C=S).

IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

3441 (NH); 2983; 1776 (C=O); 1722 (C=O); 1504; 1468; 1441; 1392; 1366; 1227; 1187; 1134; 1112; 1050.

Masse (IC, NH₃)

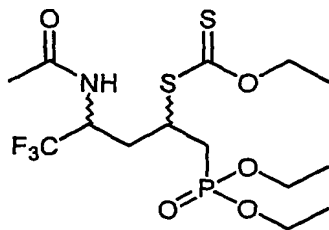
449 (MH⁺); 366 (MNH₄⁺).

15

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	48,21	4,27
	Trouvé (%)	48,61	4,42

20 Exemple 10 :

Ester de l'acide (4-acétylamino-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoropentyl)-phosphonique diéthylique



C₁₄H₂₅F₃NO₅PS₂ M= 439,45 g.mol⁻¹

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 407 mg (2,29 mmol) de diéthyle ester d'acide phosphonique dans 1,5 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 5% de DLP et 1 heure 30 minutes de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (dichlorométhane-méthanol 99/1).

Produit :

Huile jaune pâle.

5 Rendement :

86% (2 diastéréoisomères dans un rapport 6/4)

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

10 1,29 (t, J= 7,6 Hz, 6H, CH₂CH₃); 1,30 (t, J= 7,0 Hz, 6H, CH₂CH₃); 1,25 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,36 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,99 (s, 3H, COCH₃); 2,02 (s, 3H, COCH₃); 2,06-2,45 (m, 8H, CH₂P + CF₃CH(NAc)CH₂); 3,92-4,16 (m, 10 H, CH₃CH₂ + CHS); 4,53-4,61 (m, 4H, CH₃CH₂); 4,65-4,79 (m, 2H, CF₃CH); 7,05 (d, J= 8,8 Hz, 1H, NH); 7,10 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH).

15 RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,68 (2 x CH₃CH₂); 16,34 (m, CH₃CH₂OP); 22,90 (2 x CH₃CO); 29,02 (d, J= 138 Hz, CH₂P); 31,26 (CF₃CH (NAc)CH₂); 31,45 (CF₃CH(NAc)CH₂); 31,75 (d, J= 135 Hz, CH₂P); 41,52 (CHS); 42,09 (CHS); 48,37 (q, J= 30 Hz, CF₃CH); 48,68 (q, J= 30 Hz, CF₃CH); 62,21 (m, CH₃CH₂OP); 70,35 (2 x CH₂CH₃); 124,85 (2 x q, J= 281 Hz, CF₃); 170,51 (C=O); 170,67 (C=O); 212,20 (C=S); 212,87 (C=S).

IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

3309 (NH); 2983; 1699 (C=O); 1532; 1442; 1390; 1368; 1291; 1227; 1186; 1135; 1112; 1048; 1028.

25 Masse (IC, NH₃)

318 (M-HSCSOEt+H⁺); 440 (MH⁺); 457 (MNH₄⁺).

Microanalyse

Elément:

Carbone

Hydrogène

30

Calculé (%)

38,26

5,73

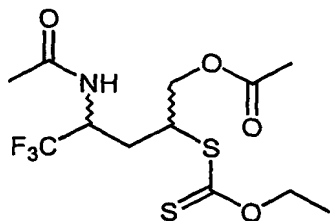
Trouvé (%)

38,01

5,81

Exemple 11 :

Ester de l'acide 4-acétylamino-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyle acétique

5 Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 247 μL (3 mmol) d'acétate d'allyle dans 1,5 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 5% de DLP et 1 heure 30 minutes de reflux.

10 Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 3/7).

Produit :

Huile jaune pâle.

Rendement :

15 84% (2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1).

RMN¹H (δ , ppm) (CDCl_3 , 400 MHz)

1,38 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH_2CH_3); 1,40 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH_2CH_3); 1,89-2,15 (m, 3H, $\text{CF}_3\text{CH}(\text{NAc})\text{CH}_2$); 1,99 (s, 3H, COCH_3); 2,06 (s, 3H, COCH_3); 2,07 (s, 3H, COCH_3); 2,08 (s, 3H, COCH_3); 2,20-2,27 (m, 3H, $\text{CF}_3\text{CH}(\text{NAc})\text{CH}_2$); 3,92-3,98 (m, 1H, CHS); 4,09-4,15 (m, 1H, CHS); 4,24-4,41 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$); 4,60 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H, CH_3CH_2); 4,62 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H, CH_3CH_2); 4,72-4,91 (m, 2H, CF_3CH); 6,50 (d, $J = 9,4$ Hz, 1H, NH); 6,64 (d, $J = 9,4$ Hz, 1H, NH).

25 RMN¹³C (δ , ppm) (CDCl_3 , 100 MHz)

13,71 (CH_3CH_2); 13,73 (CH_3CH_2); 20,69 (CH_3CO); 20,78 (CH_3CO); 22,97 (CH_3CO); 22,99 (CH_3CO); 29,04 ($\text{CF}_3\text{CH}(\text{NAc})\text{CH}_2$); 30,12 ($\text{CF}_3\text{CH}(\text{NAc})\text{CH}_2$); 45,62 (CHS); 46,00 (CHS); 48,36 (q, $J = 30$ Hz, CF_3CH); 48,49 (q, $J = 30$ Hz,

CF₃CH); 63,98 (CH₂OCOCH₃); 65,94 (CH₂OCOCH₃); 70,71 (CH₂CH₃); 70,83 (CH₂CH₃); 124,75 (q, J= 281 Hz, CF₃); 124,99 (q, J= 281 Hz, CF₃); 170,49 (C=O); 170,64 (C=O); 170,75 (C=O); 170,86 (C=O); 212,39 (C=S); 212,94 (C=S).

5 IR (ν, cm⁻¹)(CCl₄)

3442 (NH); 2984; 1752 (C=O); 1703 (C=O); 1506; 1442; 1381; 1367; 1340; 1227; 1186; 1137; 1112; 1052.

Masse (IC, NH₃)

10 302 (M-HOAc+H⁺); 362 (MH⁺); 379 (MNH₄⁺).

Microanalyse

Elément:

Carbone

Hydrogène

Calculé (%)

39,88

5,02

Trouvé (%)

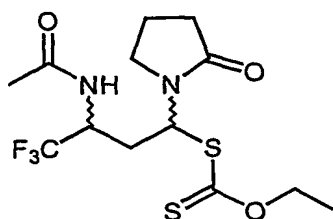
40,08

5,07

15

Exemple 12 :

Ester de l'acide S-[3-acétylamino-4,4,4-trifluoro-1-(2-oxo-pyrrolidin-1yl)-butyl]
dithiocarbonique ester O-éthylique



C₁₃H₁₉F₃N₂O₃S₂ M= 372,43 g.mol⁻¹

20 Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 104 μL (mmol) de vinyl-pyrrolidin-2-one dans 1,5 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 10% de DLP et 3 heures de reflux.

25 Purification :

Chromatographie sur gel de silice (dichlorométhane-méthanol 98/2).

Produit :

Huile jaune pâle instable conduisant à l'énamide de l'exemple 13.

Rendement :

62% (2 diastéréoisomères dans un rapport 4/6)

5 21% de l'énamide de l'exemple 13

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,41 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,42 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 2,02-2,26 (m, 7H, CH₂CO + CF₃CH(NAc)CH₂); 2,07 (s, 3H, COCH₃); 2,09 (s, 3H, COCH₃);
10 2,35-2,42 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂); 2,60-2,67 (m, 1H, CF₃CH(NAc)CH₂); 3,41-3,57 (m, 4H, CH₂N); 4,50-4,62 (m, 1H, CF₃CH); 4,64 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH₃CH₂); 4,65 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH₃CH₂); 4,74-4,86 (m, 1H, CF₃CH); 5,90 (dd, J= 12,3 Hz, 4,1 Hz, 1H, CHS); 6,02 (dd, J= 8,2 Hz, 7,6 Hz, 1H, CHS); 6,69 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH); 7,29 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH).

15

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,68 (CH₃CH₂); 13,76 (CH₃CH₂); 18,00 (CH₂CH₂CH₂); 18,15(CH₂CH₂CH₂); 22,94 (CH₃CO); 23,02 (CH₃CO); 30,66 (CH₂CO); 30,84 (CH₂CO); 31,06 (CF₃CH(NAc)CH₂); 31,25 (CF₃CH(NAc)CH₂); 44,95 (CH₂N); 45,24 (CH₂N); 47,49
20 (q, J= 30 Hz, CF₃CH); 48,08 (q, J= 32 Hz, CF₃CH); 58,33 (CHS); 58,98 (CHS); 70,62 (CH₂CH₃); 70,71 (CH₂CH₃); 124,75 (q, J= 281 Hz, CF₃); 124,82 (q, J= 282 Hz, CF₃); 170,54 (C=O); 170,86 (C=O); 175,52 (C=O); 175,57 (C=O); 210,06 (C=S); 211,76 (C=S).

25 IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

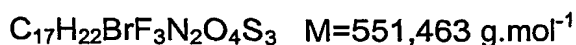
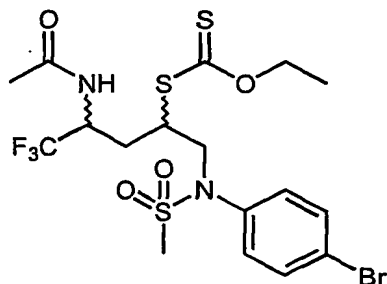
3439 (NH); 3298 (NH); 2984; 1703 (C=O); 1501; 1416; 1368; 1286; 1265; 1226; 1183; 1132; 1111; 1049.

Masse (IC, NH₃)

30 251 (M-HSCSOEt+H⁺); 268 (M-HSCSOEt+NH₄⁺); 373 (MH⁺); 390 (MNH₄⁺).

Exemple 13 :

Ester de l'acide *S*-[3-acétylamino-1-[[[4-bromo-phényl)-méthanesulfonyl-amino]-méthyl]-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique

5 Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 261 mg (1 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 580 mg (2 mmol) de *N*-allyl-*N*-(4-bromo-phényl)-méthanesulfonamide dans 2 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 20% de DLP et 7 heures de reflux.

10 Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 4/6).

Produit :

Mousse blanche.

Rendement :

15 77% (2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,29 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃) ; 1,33 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃) ; 1,86 (s, 3H, COCH₃) ; 1,90-2,04 (m, 2H, CF₃CH(NAc)CH₂) ; 1,94 (s, 3H, COCH₃) ; 2,19-2,30 (m, 2H, CF₃CH(NAc)CH₂) ; 2,83 (s, 6H, SO₂CH₃) ; 3,56-3,70 (m, 2H, CHS) ; 3,81-3,96 (m, 4H, CH₂N) ; 4,44-4,57 (m, 4H, CH₃CH₂) ; 4,70-4,83 (m, 2H, CF₃CH) ; 6,50 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH) ; 6,67 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH) ; 7,20 (d, J= 8,2 Hz, 2H, H_{Ar}(HC=CNSO₂)) ; 7,30 (d, J= 8,2 Hz, 2H, H_{Ar}(HC=CNSO₂)) ; 7,51 (d, J= 8,2 Hz, 2H, H_{Ar}(HC=CBr)) ; 7,54 (d, J= 8,2 Hz, 2H, H_{Ar}(HC=CBr)).

25 RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,53 (CH₃CH₂) ; 13,61 (CH₃CH₂) ; 22,64 (CH₃CO) ; 22,75 (CH₃CO) ; 28,18 (CF₃CH(NAc)CH₂) ; 29,52 (CF₃CH(NAc)CH₂) ; 36,70 (CH₃SO₂) ; 36,97

(CH₃SO₂) ; 44,84 (CHS) ; 45,67 (CHS) ; 48,03 (q, J= 32 Hz, 2 x CF₃CH) ; 51,40 (CH₂N) ; 53,37 (CH₂N) ; 70,61 (2 x CH₂CH₃) ; 122,64 (2 x Cq_{Ar}.Br) ; 124,64 (q, J= 281 Hz, CF₃) ; 124,79 (q, J= 281 Hz, CF₃) ; 130,32 (CH_{Ar}.); 130,43 (CH_{Ar}.); 132,73 (2 x CH_{Ar}.); 137,14 (Cq_{Ar}.NSO₂) ; 137,31 (Cq_{Ar}.NSO₂) ; 170,43 (C=O) ;
 5 170,72 (C=O) ; 211,49 (C=S) ; 212,54 (C=S).

IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

3437 (NH) ; 2984 ; 1700 (C=O) ; 1488 ; 1442 ; 1358 ; 1227 ; 1187 ; 1162 ; 1140 ;
 1112 ; 1050 ; 1012.

10 Masse (IC, NH₃)

552 (MH⁺) ; 569 (MNH₄⁺).

15 Microanalyse

Elément :

Carbone

Hydrogène

Calculé (%)

37,03

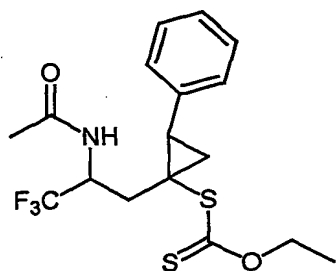
4,02

Trouvé (%)

37,06

4,11

Exemple 14 : Ester de l'acide dithiocarbonique S-[1-(2-acétylamino-3,3,3-trifluoro-
 20 propyl)-2-phényl-cyclopropane] O-éthyle



C₁₇H₂₀F₃NO₅S₂ M= 391,48 g.mol⁻¹

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 131 mg (0,50 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 130 mg (1,00 mmol) de 1-méthylène-2-phénylcyclopropane dans le 1,2-dichloroéthane (2 mL). La réaction est terminée
 25 après addition de 10% de DLP (20 mg) et 3h de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (éther-éther de pétrole 3/7).

Produit :

Premier diastéréoisomère :

5 Rf (éther-éther de pétrole 3/7) = 0,20, huile jaune pâle qui cristallise lentement.

Second diastéréoisomère :

Rf (éther-éther de pétrole 3/7) = 0,16, huile jaune pâle.

Rendement :

68% (2 diastéréoisomères dans un rapport 3/1)

10

Premier diastéréoisomère (majoritaire) :

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,46 (t, $J = 5,0$ Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,86 (s, 3H, COCH₃); 2,05 (d, $J = 7,0$ Hz, 2H, CH₂CHC_{Ar.}); 1,86-2,16 (m, 2H, CH₂CHCF₃); 2,71 (dd, $J_1 = 8,0$ Hz, $J_2 = 0,8$ Hz, 15 1H, CHC_{Ar.}); 4,59-4,64 (m, 2H, CH₃CH₂); 4,64-4,68 (m, 1H, CHCF₃); 5,06 (d, $J = 9,4$ Hz, 1H, NH); 7,20-7,50 (m, 5H, H_{Ar.}).

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,6 (CH₃CH₂); 16,6 (CH₃CO); 21,9 (CH₂CHCF₃); 28,8 (CH₂CHC_{Ar.}); 31,1 (CHC_{Ar.}); 32,8 (C_qciclo.); 49,9 (q, $J = 29$ Hz, CF₃CH); 70,1 (OCH₂CH₃); 124,2 (CF₃); 129,6 (2xCH_{Ar.}); 130,0 (2xCH_{Ar.}); 130,8 (CH_{Ar.}); 138,4 (C_qAr.); 170,9 (NC=O); 212,7 (C=S).

IR (ν, cm⁻¹)(CCl₄)

25 3432 (NH); 2927; 1702 (C=O); 1498; 1225; 1224 (C=S); 1221; 1124; 1051.

Masse (IC, NH₃)

392 (MH⁺); 409 (MNH₄⁺).

30	Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
		Calculé (%)	52,16	5,15
		Trouvé (%)	52,25	5,08

Tf

137 °C (acétate d'éthyle-heptane)

Second diastéréoisomère (minoritaire) :

5 RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,36 (t, $J = 5,0$ Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,96 (s, 3H, COCH₃); 2,45 (d, $J = 12,0$ Hz, 2H, CH₂CHC_{Ar.}); 1,96-2,43 (m, 2H, CH₂CHCF₃); 2,83 (dd, $J_1 = 5,7$ Hz, $J_2 = 0,8$ Hz, 1H, CHC_{Ar.}); 4,64-4,69 (m, 2H, CH₃CH₂); 4,89-4,98 (m, 1H, CHCF₃); 6,25 (d, $J = 11,4$ Hz, 1H, NH); 7,10-7,50 (m, 5H, H_{Ar.}).

10

RMN¹³C (δ, ppm) (CD₃OD, 100 MHz)

13,9 (CH₃CH₂); 16,7 (CH₃CO); 32,5 (C_qciclo.); 31,1 (CHC_{Ar.}); 28,6 (CH₂CHC_{Ar.}); 21,9 (CH₂CHCF₃); 49,6 (q, $J = 29$ Hz, CF₃CH); 70,2 (OCH₂CH₃); 124,1 (CF₃); 129,5 (2xCH_{Ar.}); 129,9 (2xCH_{Ar.}); 130,3 (CH_{Ar.}); 138,3 (C_qAr.); 170,5 (NC=O);

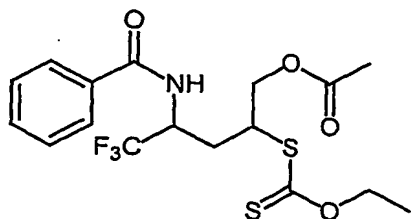
15 212,8 (C=S).

IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

3432 (NH); 2927; 1702 (C=O); 1498; 1225; 1224 (C=S); 1221; 1124; 1051.

20 Masse (IC, NH₃)392 (MH⁺); 409 (MNH₄⁺).

25 Exemple 15 : Ester de l'acide acétique 4-benzoylamino-2-éthoxythio-carbonyl-sulfanyl-5,5,5-trifluoro-butyle

C₁₇H₂₀F₃NO₄S₂ M = 423,08 g.mol⁻¹Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 500 mg (1,55 mmol) de xanthate dithiocarbonic acid S-(1-benzoylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl) ester O-éthyl

ester [Mode opératoire du xanthate à fournir] et 333 μL (3 mmol) d'acétate d'allyle dans le 1,2-dichloroéthane (3mL). La réaction est terminée après addition de 10 % de DLP (62 mg) et 1h30 de reflux.

Purification :

- 5 Chromatographie sur gel de silice (éther-éther de pétrole 3/7).

Produit :

Huile jaune pâle.

Rendement :

84% (mélange de 2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1).

10

RMN¹H (δ , ppm) (CDCl_3 , 400 MHz)

- 1,32 (t, $J = 7,0$ Hz, 1,5H, CH_2CH_3); 1,38 (t, $J = 7,0$ Hz, 1,5H, CH_2CH_3); 1,89-2,15 (m, 1H, $\text{CF}_3\text{CHNCH}_2$); 1,99 (s, 1,5H, COCH_3); 2,06 (s, 1,5H, COCH_3); 2,20-2,27 (m, 1H, $\text{CF}_3\text{CHNCH}_2$); 3,92-3,98 (m, 0,5H, CHS); 4,09-4,15 (m, 0,5H, CHS);
15 4,24-4,41 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$); 4,52 (q, $J = 6,1$ Hz, 1H, CH_3CH_2); 4,54 (q, $J = 5,0$ Hz, 1H, CH_3CH_2); 4,98-5,12 (m, 1H, CF_3CH); 6,20 (d, $J = 8,7$ Hz, 0,5H, NH); 6,54 (d, $J = 8,9$ Hz, 0,5H, NH); 7,31-7,92 (m, 5H, CH_{Ar}).

RMN¹³C (δ , ppm) (CDCl_3 , 100 MHz)

- 20 13,7 (CH_3CH_2); 22,9 (CH_3CO); 29,0 ($0,5\times\text{CF}_3\text{CHCH}_2$); 30,1 ($0,5\times\text{CF}_3\text{CHCH}_2$); 45,6 ($0,5\times\text{CHS}$); 46,0 ($0,5\times\text{CHS}$); 48,3 (q, $J = 30$ Hz, $0,5\times\text{CF}_3\text{CH}$); 48,4 (q, $J = 30$ Hz, $0,5\times\text{CF}_3\text{CH}$); 63,9 ($0,5\times\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$); 65,9 ($0,5\times\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$); 70,7 ($0,5\times\text{CH}_2\text{CH}_3$); 70,8 ($0,5\times\text{CH}_2\text{CH}_3$); 124,5 (q, $J = 281$ Hz, $0,5\times\text{CF}_3$); 124,9 (q, $J = 281$ Hz, $0,5\times\text{CF}_3$); 132,5 ($2,5\times\text{CH}_{\text{Ar}}$); 133,7 ($2,5\times\text{CH}_{\text{Ar}}$); 145,4 ($0,5\times\text{C}_{\text{qAr}}$); 146,3
25 ($0,5\times\text{C}_{\text{qAr}}$); 170,4 ($0,5\times\text{OC=O}$); 170,6 ($0,5\times\text{OC=O}$); 170,7 ($0,5\times\text{C=O}$); 170,8 ($0,5\times\text{C=O}$); 212,3 ($0,5\times\text{C=S}$); 212,9 ($0,5\times\text{C=S}$).

IR (ν , cm^{-1}) (CCl_4)

- 3442 (NH); 2984; 1752 (OC=O); 1703 (NC=O); 1506; 1442; 1381; 1367; 1340;
30 1224 (C=S); 1186; 1137; 1112; 1052.

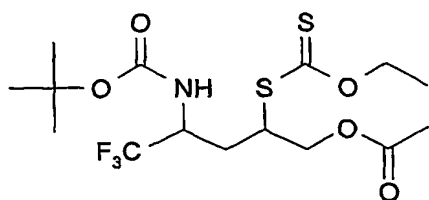
Masse (IC, NH_3)

424 (MH^+); 441 (MNH_4^+).

Microanalyse	Elément :	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	48,22	4,76
	Trouvé (%)	48,08	4,83

5

Exemple 16 : Ester 4-tertbutyloxycarbamate-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentylique de l'acide acétique



Réaction :

- 10 Effectuée selon le mode opératoire général avec 50 mg (0,2 mmol) de xanthate de l'exemple 2 et 32 mg (0,4 mmol) d'acétate d'allyle dans le 1,2-dichloroéthane (1 mL). La réaction est terminée après addition de 15% de DLP (12 mg) et 4h30 de reflux.

Purification :

- 15 Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 5/95).

Produit :

Huile jaune pâle.

Rendement :

76% (2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)

20

Premier diastéréoisomère :

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

- 1,38 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH₂CH₃); 2,0 (s, 9H, 3xCH₃); 2,12 (s, 3H, COCH₃); 2,18-2,25 (m, 2H, CF₃CHNCH₂); 3,97-4,05 (m, 1H, CHS); 4,30 (dd, $J_1 = 2,9$ Hz, $J_2 = 12,2$ Hz, 1H, 1xCH₂OCOCH₃); 4,49 (dd, $J_1 = 2,9$ Hz, $J_2 = 12,2$ Hz, 1H, 1xCH₂OCOCH₃); 4,61 (q, $J = 5,9$ Hz, 1H, CF₃CH); 4,65 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H, CH₃CH₂); 4,92 (d, $J = 11,7$ Hz, 1H, NH).

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,7 (CH_3CH_2); 18,3 ($3\times\text{CH}_3$); 28,6 (CH_3CO); 30,1 ($\text{CF}_3\text{CHNCH}_2$); 46,0 (CHS); 48,5 (q, $J = 30$ Hz, CF_3CH); 65,9 ($\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$); 70,8 (CH_2CH_3); 125,0 (q, $J = 281$ Hz, CF_3); 152,2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 170,6 ($\text{C}=\text{O}$); 170,9 ($\text{C}=\text{O}$); 212,7 ($\text{C}=\text{S}$).

5 IR (ν , cm^{-1}) (CCl_4)

3442 (NH); 2983; 1753 ($\text{C}=\text{O}$); 1422; 1263; 894; 869.

Masse (IC, NH_3)

420 (MH^+); 437 (MNH_4^+).

10

Microanalyse	Elément :	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	42,95	5,77
	Trouvé (%)	42,92	5,78

15 Deuxième diastéréoisomère :

RMN^1H (δ , ppm) (CDCl_3 , 400 MHz)

1,38 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH_2CH_3); 2,05 (s, 9H, $3\times\text{CH}_3$); 2,14 (s, 3H, COCH_3); 2,19-2,22 (m, 2H, $\text{CF}_3\text{CHNCH}_2$); 4,05-4,12 (m, 1H, CHS); 4,32 (dd, $J_1 = 2,9$ Hz, $J_2 = 12,2$ Hz, 1H, $1\times\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$); 4,42 (dd, $J_1 = 2,9$ Hz, $J_2 = 12,2$ Hz, 1H, $1\times\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$); 4,56 (q, $J = 5,8$ Hz, 1H, CF_3CH); 4,62 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H, CH_3CH_2); 4,75 (d, $J = 12,4$ Hz, 1H, NH).

RMN^{13}C (δ , ppm) (CDCl_3 , 100 MHz)

13,7 (CH_3CH_2); 18,5 ($3\times\text{CH}_3$); 28,4 (CH_3CO); 29,0 ($\text{CF}_3\text{CHNCH}_2$); 45,6 (CHS); 48,5 (q, $J = 30$ Hz, CF_3CH); 64,0 ($\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$); 70,7 (CH_2CH_3); 124,7 (q, $J = 281$ Hz, CF_3); 152,4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 170,5 ($\text{C}=\text{O}$); 170,7 ($\text{C}=\text{O}$); 212,4 ($\text{C}=\text{S}$).

IR (ν , cm^{-1}) (CCl_4)

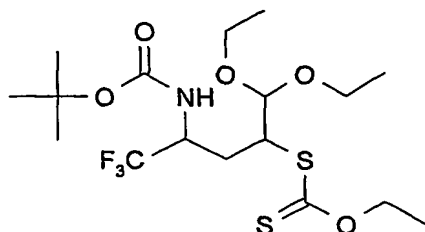
3442 (NH); 2983; 1732 ($\text{C}=\text{O}$); 1422; 1263; 894; 869.

30

Masse (IC, NH_3)

420 (MH^+); 437 (MNH_4^+).

Exemple 17 : Ester O-éthylique S-(3-tertbutyloxycarbamate-1-diéthoxy-méthyl-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithiocarbonique



Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 50 mg (0,2 mmol) de xanthate de l'exemple 2 et 48 μL (0,4 mmol) de 3,3-diéthoxy-propène dans le 1,2-dichloroéthane (1 mL). La réaction est terminée après addition de 15% de DLP (12 mg) et 4h30 de reflux.

Purification :

- 10 Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 5/95).

Produit :

Huile épaisse jaune pâle.

Rendement :

94% (mélange de 2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)

15

RMN¹H (δ , ppm) (CDCl_3 , 400 MHz)

- 1,23 (t, $J = 6,1$ Hz, 1,5H, CH_2CH_3); 1,25 (t, $J = 6,1$ Hz, 1,5H, CH_2CH_3); 1,26 (t, $J = 6,1$ Hz, 1,5H, CH_2CH_3); 1,28 (t, $J = 6,1$ Hz, 1,5H, CH_2CH_3); 1,45 (t, $J = 6,1$ Hz, 3H, CH_2CH_3); 1,52 (s, 4,5H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,56 (s, 4,5H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,75 (dd, $J_1 = 4,0$ Hz, $J_2 = 14,2$ Hz, 0,5H, $\text{CF}_3\text{CHNCH}_2$); 1,85 (dd, $J_1 = 4,0$ Hz, $J_2 = 14,2$ Hz, 0,5H, $\text{CF}_3\text{CHNCH}_2$); 2,15 (dd, $J_1 = 4,0$ Hz, $J_2 = 14,2$ Hz, 0,5H, $\text{CF}_3\text{CHNCH}_2$); 2,55 (dd, $J_1 = 4,0$ Hz, $J_2 = 14,2$ Hz, 0,5H, $\text{CF}_3\text{CHNCH}_2$); 3,53 (q, $J = 6,0$ Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 3,55 (q, $J = 6,0$ Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 3,63 (q, $J = 6,0$ Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 3,78 (q, $J = 6,0$ Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 3,85-4,02 (m, 1H, CHS); 4,06-4,12 (m, 1H, $\text{CH}(\text{OEt})_2$); 4,48-4,51 (m, 1H, CF_3CH); 4,63 (q, $J = 6,1$ Hz, 1H, CH_3CH_2); 4,73 (q, $J = 6,1$ Hz, 1H, CH_3CH_2); 4,81 (d, $J = 12,2$ Hz, 0,5H, NH); 4,83 (d, $J = 12,2$ Hz, 0,5H, NH).
- 25

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,8 (CH₃CH₂); 15,2 (CH₃CH₂); 15,2 (0,5xCH₃CH₂); 15,3 (0,5xCH₃CH₂); 19,5 (3xCH₃); 25,8 (0,5xCH₂CHS); 28,5 (0,5xCH₂CHS); 48,4 (q, J = 30 Hz, 0,5xCF₃CH); 49,0 (q, J = 30 Hz, 0,5xCF₃CH); 49,9 (0,5xCHS); 50,4 (0,5xCHS);
 5 64,0 (0,5xCH₂CH₃); 64,3 (0,5xCH₂CH₃); 64,7 (0,5xCH₂CH₃); 65,5 (0,5xCH₂CH₃);
 70,5 (0,5xCH₂CH₃); 70,6 (0,5xCH₂CH₃); 102,7 (0,5xCH(OEt)₂); 103,9 (0,5xCH(OEt)₂); 124,9 (q, J = 281 Hz, 0,5xCF₃); 125,1 (q, J = 281 Hz, 0,5xCF₃); 150,4 (0,5xC(CH₃)₃); 151,2 (0,5xC(CH₃)₃); 170,1 (0,5xC=O); 171,3 (0,5xC=O);
 213,9 (0,5xC=S); 214,7 (0,5xC=S).

10

IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

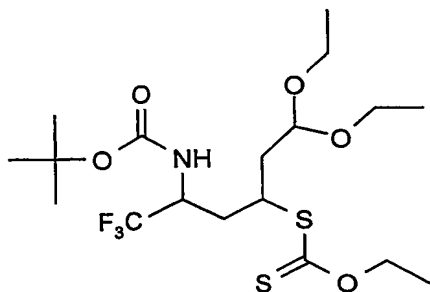
3443 (NH); 2976; 2905; 2805; 1734 (C=O); 1720 (C=O); 1594; 1246; 1213; 1180; 1168; 1070.

15 Masse (IC, NH₃)

402 (MH⁺-EtOH).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	48,20	6,97
20	Trouvé (%)	47,05	6,93

Exemple 18 : Diester de O-éthyle et de S-(3-tertbutyl-oxycarbamate-1-diéthoxy-méthyl-4,4,4-trifluoro-pentyle) de l'acide dithiocarbonique



C₁₈H₃₂F₃NO₅S₂ M = 463,58 g.mol⁻¹

25

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,6 mmol) de xanthate de l'exemple 2 et 181 mg (1,25 mmol) de 4,4-diéthoxy-butène dans le 1,2-dichloroéthane (2 mL). La réaction est terminée après addition de 15% de DLP
5 (36 mg) et 4h30 de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 5/95).

Produit :

Huile épaisse jaune pâle.

10 Rendement :

72% (mélange de 2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

0,92 (dd, $J_1 = 8,8$ Hz, $J_2 = 13,3$ Hz, 1H, SCH-CH₂-CH); 0,95 (dd, $J_1 = 8,8$ Hz, $J_2 =$
15 13,3 Hz, 1H, SCH-CH₂-CH); 1,20 (t, $J = 7,0$ Hz, 1,5H, CH₂CH₃); 1,25 (t, $J = 7,0$
Hz, 1,5H, CH₂CH₃); 1,26 (t, $J = 7,0$ Hz, 1,5H, CH₂CH₃); 1,28 (t, $J = 7,0$ Hz, 1,5H,
CH₂CH₃); 1,45 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,52 (s, 4,5H, C(CH₃)₃); 1,56 (s, 4,5H,
C(CH₃)₃); 1,98-2,07 (m, 1H, CF₃CHNCH₂); 2,08-2,15 (m, 1H, CF₃CHNCH₂); 3,68-
3,74 (m, 2H, CH₃CH₂O); 3,79-3,82 (m, 2H, CH₃CH₂O); 3,92-3,99 (m, 1H,
20 CH(OEt)₂); 4,02-4,13 (m, 1H, CHS); 4,43-4,51 (m, 1H, CF₃CH); 4,59-4,65 (m, 1H,
CH₃CH₂O); 3,64-3,67 (m, 1H, CH₃CH₂O); 6,01 (d, $J = 12,0$ Hz, 0,5H, NH); 6,13
(d, $J = 12,0$ Hz, 0,5H, NH).

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,7 (CH₃CH₂); 13,8 (CH₃CH₂); 15,1 (0,5xCH₃CH₂); 15,3 (0,5xCH₃CH₂); 19,8
(3xCH₃); 21,1 (0,5xCH-CH₂-CH); 21,3 (0,5xCH-CH₂-CH); 28,5 (0,5xCH₂CHS);
28,7 (0,5xCH₂CHS); 49,2 (q, $J = 30$ Hz, 0,5xCF₃CH); 49,5 (q, $J = 30$ Hz,
0,5xCF₃CH); 51,8 (0,5xCHS); 52,1 (0,5xCHS); 64,04 (0,5xCH₂CH₃); 64,2
(0,5xCH₂CH₃); 65,2 (0,5xCH₂CH₃); 65,5 (0,5xCH₂CH₃); 70,4 (0,5xCH₂CH₃); 70,6
30 (0,5xCH₂CH₃); 100,9 (0,5xCH(OEt)₂); 101,3 (0,5xCH(OEt)₂); 122,8 (q, $J = 283$ Hz,
0,5xCF₃); 123,0 (q, $J = 283$ Hz, 0,5xCF₃); 158,3 (0,5xC(CH₃)₃); 158,4
(0,5xC(CH₃)₃); 170,0 (0,5xC=O); 171,4 (0,5xC=O); 214,0 (0,5xC=S); 214,2
(0,5xC=S).

IR (ν , cm^{-1}) (CCl_4)

3440 (NH); 2973; 2910; 2810; 1732 (C=O); 1730 (C=O); 1594; 1243; 1210; 1176; 1164; 1064.

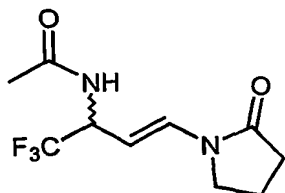
- 5 Masse (IC, NH_3)
420 (MH^+ -EtOH).

TRANSFORMATIONS DES ADDUITS DE FORMULE (IIA)

10

Exemple 19 :

N-[3-(2-Oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-trifluorométhyl-allyl] acétamide



$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$ $M = 250,22 \text{ g.mol}^{-1}$

Réaction :

- 15 Une solution du xanthate de l'exemple 12 (170 mg, 045 mmol) dans 5 ml de chlorobenzène est portée au reflux pendant 2 heures. Le brut réactionnel est ramené à température ambiante puis concentré sous pression réduite avant d'être purifié.

Purification :

- 20 Chromatographie sur gel de silice (dichlorométhane-méthanol 98/2).

Produit :

Huile jaune pâle.

Rendement :

Quantitatif.

25

RMN^1H (δ , ppm) (CDCl_3 , 400 MHz)

2,03 (s, 3H, COCH_3); 2,06-2,14 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2,46 (dd, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 7,3 Hz, 2H, CH_2CO); 3,49 (dd, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 7,3 Hz, 2H, CH_2N); 4,87 (dd, $J = 14,7 \text{ Hz}$,

6,4 Hz, 1H, CH=CHN); 5,22 (qdd, J= 9,4 Hz, 7,6 Hz, 6,4 Hz, 1H, CF₃CH); 7,20 (d, J= 14,7 Hz, 1H, CH=CHN); 7,43 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH).

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

- 5 17,33 (CH₂CH₂CH₂); 22,82 (CH₃CO); 31,04 (CH₂CO); 45,09 (CH₂N); 50,60 (q, J= 30 Hz, CF₃CH); 101,48 (CH=CHN); 124,53 (q, J= 281 Hz, CF₃); 128,57 (CH=CHN); 170,28 (C=O); 173,84 (C=O).

IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

- 10 3444 (NH); 2980; 1708 (C=O); 1667; 1558; 1497; 1400; 1262; 1235; 1186; 1131.

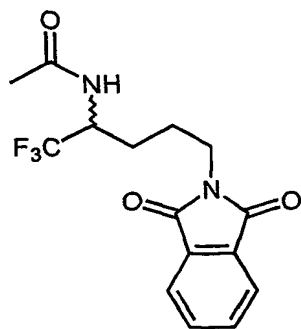
Masse (IC, NH₃)

251 (MH⁺); 268 (MNH₄⁺).

15	Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
		Calculé (%)	48,00	5,24
		Trouvé (%)	47,62	5,31

20 Exemple 20 :

N-[4-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-1-trifluorométhyl-butyl] acétamide



C₁₅H₁₅F₃N₂O₃ M= 328,29 g.mol⁻¹

Réaction :

- 25 A une solution, préalablement dégazée au reflux sous argon, du xanthate adduit de l'exemple 9 (250 mg, 0,56 mmol) dans 4 ml propan-2-ol est additionné du DLP

à raison de 10 mol% (22mg, 0,056 mmol) toutes les heures. La réaction est arrêtée après 11 heures de reflux et addition de 110% de DLP (244 mg, 0,61 mmol). Le milieu réactionnel est alors ramené à température ambiante et concentré sous pression réduite avant d'être purifié.

5 Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle—éther de pétrole 4/6).

Produit :

Cristallin blanc.

Rendement :

10 78%

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,48-1,60 (m, 1H, CF₃CH(NAc)CH₂); 1,74-1,89 (m, 3H, CH₂CH₂N + CF₃CH(NAc)CH₂); 3,69 (t, J= 6,8 Hz, 2H, CH₂CH₂N); 4,59-4,72 (m, 1H, CF₃CH);
15 6,40 (d, J= 9,3 Hz, 1H, NH); 7,69-7,71 (m, 2H, H_{Ar.}); 7,79-7,81 (m, 2H, H_{Ar.}).

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

23,02 (CH₃CO); 24,72 (CH₂); 25,14 (CH₂); 37,25 (CH₂N); 50,18 (q, J= 30 Hz, CF₃CH); 123,35 (2 x CH_{Ar.}); 125,05 (q, J= 281 Hz, CF₃); 131,93 (Cq_{Ar.}); 134,19 (2
20 x CH_{Ar.}); 168,48 (2 x C=O_{Ar.}); 170,55 (C=O).

IR (ν, cm⁻¹)(CCl₄)

3445 (NH); 2932; 1774 (C=O); 1717 (C=O); 1505; 1438; 1396; 1369; 1244; 1187;
1136.

25

PF (°C)

179-180 (acétate d'éthyle - heptane)

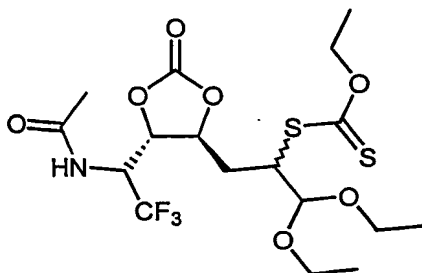
Masse (IC, NH₃)

30 329 (MH⁺); 345 (MNH₄⁺).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	54,88	4,61
	Trouvé (%)	54,84	4,58

5 Exemple 21 :

Ester de l'acide dithiocarbonique S-{1-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-ylméthyl]-2,2-diéthoxy-éthyl} ester O-éthylque



Réaction :

- 10 Effectuée selon le mode opératoire général avec 95 mg (0,27 mmol) de xanthate de l'exemple 4 et 125 μ l (0,82 mmol) de 3,3-diéthoxy-propène dans 1 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 5% de DLP et 1 heure de reflux.

Purification :

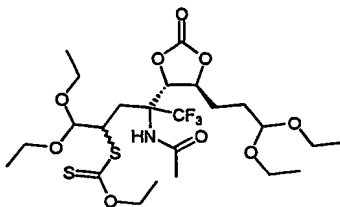
- 15 Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 3/7).

Produit :

Huile jaune pâle.

Rendement :

- 40% (2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1), isolé avec 17% du produit de
20 double addition :



RMN¹H (δ , ppm) b(CDCl₃, 400 MHz)

1,17 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,19 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,22 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,23 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,42 (t, J= 7,0 Hz, 3H,

CH₂CH₃); 1,43 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,95-2,15 (m, 2H, CH₂CHS); 2,07 (s, 3H, COCH₃); 2,09 (s, 3H, COCH₃); 2,37-2,45 (m, 2H, CH₂CHS); 3,42-3,82 (m, 8H, CH₃CH₂); 4,05-4,15 (m, 2H, CHS); 4,49-4,59 (m, 2H, CHOCO); 4,59 (s, 1H, CH(OEt)₂); 4,60 (s, 1H, CH(OEt)₂); 4,63 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH₃CH₂); 4,64 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH₃CH₂); 4,77-4,89 (m, 1H, CHOCO); 4,97-5,09 (m, 3H, CF₃CH + CHOCO); 6,81 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH); 6,83 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH).

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

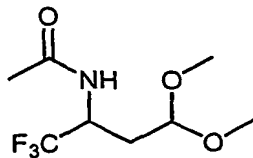
13,78 (2 x CH₃CH₂); 15,15 (CH₃CH₂); 15,23 (CH₃CH₂); 15,29 (2 x CH₃CH₂); 22,70 (CH₃CO); 22,78 (CH₃CO); 33,22 (CH₂CHS); 34,24 (CH₂CHS); 48,94 (CHS); 49,66 (CHS); 51,01 (q, J= 31 Hz, CF₃CH); 51,08 (q, J= 31 Hz, CF₃CH); 64,36 (CH₂CH₃); 64,47 (CH₂CH₃); 65,35 (CH₂CH₃); 65,59 (CH₂CH₃); 70,75 (CH₂CH₃); 70,84 (CH₂CH₃); 76,37 (CHOCO); 77,10 (CHOCO); 77,91 (CHOCO); 78,39 (CHOCO); 103,49 (CH(OEt)₂); 103,57 (CH(OEt)₂); 123,58 (q, J= 282 Hz, CF₃); 123,64 (q, J= 283 Hz, CF₃); 153,34 (OC=O); 153,46 (OC=O); 170,58 (NC=O); 170,70 (NC=O); 212,76 (C=S); 213,04 (C=S).

Masse (IC, NH₃)

433 (M-EtOH+H⁺); 496 (MNH₄⁺).

Exemple 22:

N-(3,3-diméthoxy-1-trifluorométhyl-propyl)-acétamide



C₈H₁₄F₃NO₃

M= 229,20 g.mol⁻¹

25 Réaction :

A une solution du xanthate de l'exemple 5 (200 mg, 0,57 mmol) dans 10 ml de méthanol est ajoutée une quantité catalytique d'acide (±)-10-camphorsulfonique. L'ensemble est portée au reflux pendant 24 heures. Le brut réactionnel est alors

ramené à température ambiante puis concentré sous pression réduite avant d'être purifié.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle—éther de pétrole 7/3).

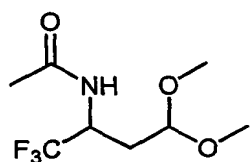
5 Produit :

Cristallin incolore.

Rendement :

72% (10% de l'aldéhyde correspondant au produit déprotégé sont également isolés).

10



RMN¹H (δ, ppm)(CDCl₃, 400 MHz)

1,90 (ddd, J= 14,4 Hz, 10,0 Hz, 4,0 Hz, 1H, CH₂); 2,04 (ddd, J= 14,4 Hz, 7,6 Hz, 3,3 Hz, 1H, CH₂); 2,02 (s, 3H, COCH₃); 3,31 (s, 3H, OCH₃); 3,33 (s, 3H, OCH₃);
15 4,43 (dd, J= 7,6 Hz, 4,0 Hz, 1H, CH(OMe)₂); 4,66-4,78 (m, 1H, CF₃CH); 6,66 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH).

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

22,97 (CH₃CO); 31,69 (CH₂); 47,54 (q, J= 31 Hz, CF₃CH); 53,29 (OCH₃); 53,88
20 (OCH₃); 101,55 (CH(OMe)₂); 125,09 (q, J= 281 Hz, CF₃); 170,46 (NC=O).

IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

3444 (NH); 2936; 2833; 1704 (C=O); 1505; 1434; 1371; 1285; 1248; 1188; 1138;
1065.

25

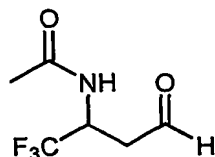
PF (°C)

56-58 (acétate d'éthyle-heptane).

Masse (IC, NH₃)

198 (M-MeOH+H⁺); 230 (MH⁺).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	41,92	6,16
	Trouvé (%)	41,84	6,09



RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

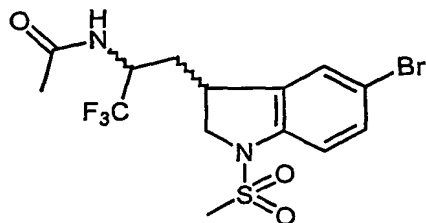
2,01 (s, 3H, COCH₃); 2,79-2,83 (m, 2H, CH₂); 5,08-5,21 (m, 1H, CF₃CH); 7,15 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH); 9,68 (s, 1H, HC=O).

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

22,76 (CH₃CO); 41,86 (CH₂); 45,85 (q, J= 33 Hz, CF₃CH); 124,76 (q, J= 281 Hz, CF₃); 170,54 (NC=O); 197,18 (HC=O).

Exemple 23 :

N-[1-(5-Bromo-1-méthanesulfonyl-2,3-dihydro-1H-indol-3-ylméthyl)-2,2,2-trifluoroéthyl]-acétamide



C₁₄H₁₆BrF₃N₂O₃S M= 429,25 g.mol⁻¹

Réaction :

A une solution, préalablement dégazée au reflux sous argon, du xanthate adduit de l'exemple 13 (396 mg, 0,72 mmol) dans 4 ml de 1,2-dichloroéthane est additionné du DLP à raison de 10 mol% (28mg, 0,07 mmol) toutes les heures. La

réaction est arrêtée après 11h de reflux et addition de 110% de DLP (314 mg, 0,790 mmol). Le milieu réactionnel est alors ramené à température ambiante et concentré sous pression réduite avant d'être purifié.

Purification :

- 5 Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle—éther de pétrole 5/5).

Produit :

Cristallin blanc.

Rendement :

90% (2 diastéréoisomères dans un rapport 6/4)

10

Premier diastéréoisomère (majoritaire)

RMN¹H (δ, ppm) ((CD₃)₂CO, 400 MHz)

- 1,92-2,10 (m, 1H, CF₃CH(NAc)CH₂); 1,97 (s, 3H, COCH₃); 2,18-2,24 (m, 1H, CF₃CH(NAc)CH₂); 3,01 (s, 3H, SO₂CH₃); 3,52-3,63 (m, 1H, NCH₂CH); 3,83 (d, J= 10,3 Hz, 5,4 Hz, 1H, NCH₂); 4,15 (d, J= 10,3 Hz, 10,0 Hz, 1H, NCH₂); 4,80-4,95 (m, 1H, CF₃CH); 7,29 (d, J= 8,6 Hz, 1H, H_{Ar}(HC=CNSO₂)); 7,41 (d, J= 8,6 Hz, 1H, H_{Ar}(HC=CB_r)); 7,66 (s, 1H, H_{Ar}(HC=CB_r)); 7,76 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH).

RMN¹³C (δ, ppm)(CD₃)₂CO, 400 MHz)

- 22,76 (CH₃CO); 33,25 (CF₃CH(NAc)CH₂); 34,82 (NCH₂); 37,40 (CH₃SO₂); 49,28 (q, J= 30 Hz, CF₃CH); 57,08 (NCH₂); 115,83 (CH_{Ar}.); 116,26 (Cq_{Ar}.); 126,42 (q, J= 281 Hz, CF₃); 129,51 (CH_{Ar}.); 132,12 (CH_{Ar}.); 137,35 (Cq_{Ar}.); 142,52 (Cq_{Ar}.); 170,72 (C=O).

- 25 Second diastéréoisomère (minoritaire)

RMN¹H (δ, ppm) (CD₃)₂CO, 400 MHz)

- 1,96-2,07 (m, 1H, CF₃CH(NAc)CH₂); 2,03 (s, 3H, COCH₃); 2,20-2,27 (m, 1H, CF₃CH(NAc)CH₂); 3,02 (s, 3H, SO₂CH₃); 3,57-3,66 (m, 1H, NCH₂CH); 3,82 (d, J= 10,0 Hz, 7,5 Hz, 1H, NCH₂); 4,11 (d, J= 10,0 Hz, 9,5 Hz, 1H, NCH₂); 4,74-4,87 (m, 1H, CF₃CH); 7,29 (d, J= 8,5 Hz, 1H, H_{Ar}(HC=CNSO₂)); 7,40 (d, J= 8,5 Hz, 1H, H_{Ar}(HC=CB_r)); 7,41 (s, 1H, H_{Ar}(HC=CB_r)); 7,67 (d, J= 9,3 Hz, 1H, NH).

RMN¹³C (δ, ppm) (CD₃)₂CO, 400 MHz)

22,77 (CH₃CO); 32,87 (CF₃CH(NAc)CH₂); 34,70 (NCH₂); 36,71 (CH₃SO₂); 49,04 (q, J= 30 Hz, CF₃CH); 56,42 (NCH₂); 115,86 (CH_{Ar}.); 116,22 (Cq_{Ar}.); 126,50 (q, J= 281 Hz, CF₃); 128,38 (CH_{Ar}.); 131,99 (CH_{Ar}.); 137,83 (Cq_{Ar}.); 142,79 (Cq_{Ar}.);
5 170,87 (C=O).

Analyses sur le mélange de diastéréoisomères

IR (ν, cm⁻¹) (nujol)

10 3285 (NH); 1759 (C=O); 1549; 1352; 1307; 1269; 1214; 1161; 1128; 1112.

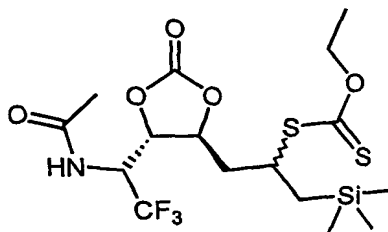
Masse (IC, NH₃)

430 (MH⁺); 447 (MNH₄⁺).

15	Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
		Calculé (%)	39,17	3,76
		Trouvé (%)	38,73	3,69

20 Exemple 24 :

Ester de l'acide S-{2-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl]-1-triméthylsilanylméthyl-éthyl} dithiocarbonique ester O-éthylque



C₁₆H₂₆F₃NO₅S₂Si M= 461,59 g.mol⁻¹

Réaction :

25 Effectuée selon le mode opératoire général avec 130 mg (0,37 mmol) de xanthate de l'exemple 4 et 178 µl (1,12 mmol) d'allyl-triméthyl-silane dans 1 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 5% de DLP et 45 minutes de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (éther-éther de pétrole 3/7).

Produit :

Huile jaune pâle.

5 Rendement :

72% (2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

0,07 (s, 9H, (CH₃)₃Si); 0,08 (s, 9H, (CH₃)₃Si); 0,96-1,15 (m, 4H, CH₂Si(CH₃)₃);
10 1,41 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,42 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 2,12 (s, 6H, 2 x
COCH₃); 2,14-2,35 (m, 4H, 2 x OCHCH₂CHS); 3,83-3,90 (m, 1H, CHS); 3,90-
3,97 (m, 1H, CHS); 4,54-4,62 (m, 2H, 2 x CHSCH₂CHO); 4,63 (q, J= 7,0 Hz, 2H,
CH₃CH₂); 4,64 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH₃CH₂); 4,75 (d, 1H, J= 5,8 Hz, 1H,
CF₃CHCH(NAc)CHO); 4,84 (d, 1H, J= 6,58 Hz, 1H, CF₃CHCH(NAc)CHO); 4,93-
15 5,04 (m, 2H, CF₃CH); 7,45 (d, J= 10,5 Hz, 1H, NH); 7,47 (d, J= 10,5 Hz, 1H, NH).

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

-0,79 à -0,65 (m, (CH₃)₃Si); 13,81 (2 x CH₃CH₂); 20,99 (OCHCH₂CHS); 22,57 (2 x
CH₃CO); 22,92 (OCHCH₂CHS); 41,29 (CH₂Si); 42,12 (CH₂Si); 43,72 (CHS);
20 44,33 (CHS); 50,70 (q, J= 32 Hz, 2 x CF₃CH); 70,25 (CH₂CH₃); 70,29 (CH₂CH₃);
76,75 (CHOC=O); 77,19 (CHOC=O); 77,83 (CHOC=O); 77,99 (CHOC=O); 123,45
(q, J= 283 Hz, 2 x CF₃); 154,02 (OC=O); 154,13 (OC=O); 171,66 (NC=O); 171,83
(NC=O); 213,11 (C=S); 213,22 (C=S).

25 IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

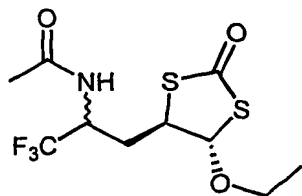
3435 (NH); 3328 (NH); 2954; 1807 (C=O); 1697 (C=O); 1502; 1371; 1301; 1277;
1251; 1221; 1189; 1142; 1111; 1050.

Masse (IC, NH₃)

30 340 (M-HSCSOEt+H⁺); 463 (MH⁺); 480 (MNH₄⁺).

Exemple 25 :

N-[1-(5-éthoxy-2-oxo-[1,3]dithiolan-4-ylméthyl)-2,2,2-trifluoro-éthyl]-acétamide

Réaction :

- 5 A une solution du xanthate adduit de l'exemple 8 dans 10 ml de méthanol sont additionnées 4 gouttes d'acide sulfurique concentré. Après 48h à température ambiante le méthanol est évaporé sous pression réduite et le résidu repris dans du dichlorométhane. Une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium est ajoutée et la phase organique est séparée. Après séchage sur sulfate de
- 10 magnésium, filtration et concentration sous vide, le résidu organique est alors purifié.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle—éther de pétrole 3/7).

Produit :

- 15 Huile jaune pâle.

Rendement :

21%

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

- 20 1,24 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,27 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 2,02-2,08 (m, 2H, CF₃CH(NAc)CH₂); 2,07 (s, 3H, COCH₃); 2,08 (s, 3H, COCH₃); 2,45 (ddd, 1H, J= 14,6 Hz, 8,2 Hz, 4,1 Hz, 1H, CF₃CH(NAc)CH₂); 2,57 (ddd, 1H, J= 14,6 Hz, 10,0 Hz, 2,9 Hz, 1H, CF₃CH(NAc)CH₂); 3,44-3,54 (m, 2H, CH₂CH₃); 3,70-3,84 (m, 2H, CH₂CH₃); 4,03-4,07 (m, 1H, CH₂CHS); 4,30-4,75 (m, 1H, CH₂CHS); 4,67-
- 25 4,88 (m, 2H, CF₃CH); 5,52 (d, J= 1,9 Hz, 1H, SCH(OEt)); 5,60 (d, J= 3,5 Hz, 1H, SCH(OEt)); 6,59 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH); 6,63 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH).

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

14,45 (CH₂CH₃); 14,66 (CH₂CH₃); 22,97 (CH₃CO); 23,07 (CH₃CO); 28,25 (CH₂CHS); 33,31 (CH₂CHS); 47,95 (q, J= 30 Hz, CF₃CH); 48,87 (q, J= 30 Hz, CF₃CH); 53,21 (CH₂CHS); 54,49 (CH₂CHS); 65,68 (CH₂CH₃); 65,92 (CH₂CH₃); 90,58 (SCH(OEt)); 94,07 (SCH(OEt)); 123,51 (q, J= 282 Hz, CF₃); 123,58 (q, J= 282 Hz, CF₃); 170,85 (NC=O); 171,14 (NC=O); 195,48 (SC=O); 195,67 (SC=O).

IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

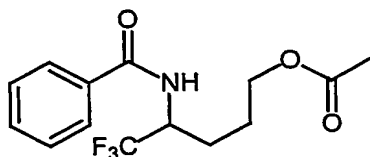
3439 (NH); 2981; 1701 (C=O); 1666 (C=O); 1549; 1500; 1239; 1192; 1144.

10 Masse (IC, NH₃)

272 (M-EtOH+H⁺); 318 (MH⁺); 335 (MNH₄⁺).

Exemple 26 :

15 Ester 4-benzoylamino-5,5,5-trifluoro-butylque de l'acide acétique



C₁₄H₁₆F₃NO₃ M= 303,11 g.mol⁻¹

Réaction :

A une solution, préalablement dégazée au reflux sous argon, du xanthate adduit de l'exemple 15 (551 mg, 1,30 mmol) dans le propan-2-ol (8 mL), est additionné du DLP à raison de 10 % (52 mg, 0,13 mmol) toutes les heures. La réaction est
20 arrêtée après 11h de reflux et addition de 120% de DLP (6,2 g, 15,5 mmol). Le milieu réactionnel est alors ramené à température ambiante et concentré sous pression réduite avant d'être purifié.

Purification :

25 Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/9).

Produit :

Cristaux translucides.

Rendement :

62%

5

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,6 (quin, $J = 7,2\text{Hz}$, 2H, CH₂CH₂CH₂) ; 2,01 (s, 3H, COCH₃) ; 2,23 (t, $J = 8,3\text{Hz}$, 2H, CF₃CHNCH₂) ; 4,05 (t, $J = 8,8\text{Hz}$, 2H, CH₂OCOCH₃) ; 4,85 (m, 1H, CF₃CH) ; 6,34 (d, $J = 8,9\text{ Hz}$, 1H, NH) ; 7,41-7,92 (m, 5H, CH_{Ar}).

10

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

22,8 (CH₃CO) ; 28,4 (q, $J = 30\text{ Hz}$, CF₃CH) ; 33,2 (CF₃CHNCH₂) ; 31,8 (CF₃CHNCH₂) ; 63,7 (CH₂OCOCH₃) ; 124,7 (q, $J = 281\text{ Hz}$, CF₃) ; 128,5 (2xCH_{Ar}) ; 128,9 (2xCH_{Ar}) ; 129,2 (CH_{Ar}) ; 132,4 (Cq_{Ar}) ; 179,6 (C=O) ; 180,0 (C=O).

15

IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

3451 (NH) ; 2926 ; 2881 ; 1710 (C=O) ; 1688 (C=O) ; 1510 ; 1486 ; 1455 ; 1367 ; 1236 ; 1187 ; 1147 ; 1072.

20 Masse (IC, NH₃)304 (MH⁺) ; 321 (MNH₄⁺).

25	Microanalyse	Elément	Carbone	Hydrogène
		Calculé (%)	55,44	5,32
		Trouvé (%)	55,27	5,18

Tf

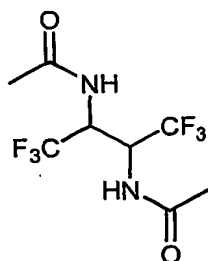
49 °C (éther)

30

EXEMPLES DE PROCEDE DE PREPARATION
DES COMPOSES DE FORMULE (VIII A)

Exemple 27 :

- 5 *N*-(2-acétylamino-3,3,3-trifluoro-1-trifluorométhyl-propyl)-acétamide



$C_8H_{10}F_6N_2O_2$

$M = 280,17 \text{ g.mol}^{-1}$

Réaction :

- A une solution, préalablement dégazée au reflux sous argon, du xanthate de l'exemple 1 (522 mg, 2 mmol) dans 16 ml de chlorobenzène est additionné du
10 DLP à raison de 10 mol% (80mg, 0,2 mmol) toutes les 10 minutes. La réaction est arrêtée après 2 heures de reflux et addition de 120% de DLP (960 mg, 2,4 mmol). Le milieu réactionnel est alors ramené à température ambiante et concentré sous pression réduite avant d'être purifié

Purification :

- 15 Par précipitation dans un mélange éther-éther de pétrole 1/9.

Produit :

Solide incolore.

Rendement :

79% (2 diastéréoisomères dans un rapport 7/5)

20

Premier diastéréoisomère (majoritaire)

RMN¹H (δ , ppm) ((CD₃)₂SO, 400 MHz)

1,90 (s, 6H, CH₃CO); 4,90-5,03 (m, 2H, CF₃CH); 8,86 (d, $J = 8,7 \text{ Hz}$, 2H, NH).

- 25 RMN¹³C (δ , ppm) ((CD₃)₂SO, 400 MHz)

22,21 (2 x CH₃CO); 47,77 (q, $J = 29 \text{ Hz}$, 2 x CF₃CH); 124,01 (q, $J = 282 \text{ Hz}$, 2 x CF₃); 169,61 (2 x NC=O).

Second diastéréoisomère (minoritaire)

RMN¹H (δ, ppm) ((CD₃)₂SO, 400 MHz)

1,98 (s, 6H, CH₃CO); 5,17 (qd, J= 8,2 Hz, 9,2 Hz, 2H, CF₃CH); 8,41 (d, J= 9,2 Hz, 2H, NH).

5

RMN¹³C (δ, ppm) ((CD₃)₂SO, 400 MHz)

22,40 (2 x CH₃CO); 47,19 (q, J= 29 Hz, 2 x CF₃CH); 123,89 (q, J= 282 Hz, 2 x CF₃); 169,54 (2 x NC=O).

10 Analyses sur le mélange de diastéréoisomères

IR (ν, cm⁻¹) (nujol)

3284 (NH); 3072; 1674 (C=O); 1547; 1340; 1301; 1255; 1238; 1181; 1153; 1108.

Masse (IC, NH₃)

15 281 (MH⁺); 298 (MNH₄⁺).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	34,30	3,60
	Trouvé (%)	33,67	3,63

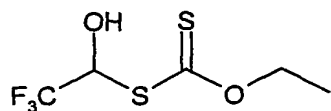
20

EXEMPLE DE PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSES DE FORMULE (I_B)

SYNTHESE DU XANTHATE 2-TRIFLUOROMETHYLETHANOL

25 Exemple 28 :

Ester de O-éthyle et de S-(1-hydroxy-2,2,2-trifluoro-éthyl) de l'acide dithiocarbonique



C₅H₇F₃O₂S₂ M= 220,23 g.mol⁻¹

Réaction :

A une solution de 2,2,2-trifluoro-1-méthoxy-éthanol (300 mg, 2,31 mmol) dans
30 l'acétone (5 mL) est ajouté le sel d'éthylxanthogénate de potassium (737 mg,

4,62 mmol). Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C et de l'acide sulfurique (123,6 µL, 2,31 mmol) est ajouté goutte à goutte. Après une heure à 0°C, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite. Le résidu est repris à l'éther, filtré et concentré à nouveau sous pression réduite.

5 Produit :

Huile jaune.

Rendement :

69%

16. RMN¹H (δ, ppm)(CDCl₃, 400 MHz)

1,54 (t, *J* = 6,3 Hz, 3H, CH₂CH₃); 4,71 (q, *J* = 6,3 Hz, 2H, CH₃CH₂); 6,02 (q, *J* = 5,7 Hz, 1H, CF₃CH).

RMN¹³C (δ, ppm)(CDCl₃, 100 MHz)

15 13,7 (CH₃CH₂); 57,8 (q, *J* = 30 Hz, CF₃CH); 71,4 (CH₂CH₃); 124,4 (q, *J* = 280 Hz, CF₃); 207,1 (C=S).

IR (ν, cm⁻¹)(CCl₄)

2961; 1453; 1314; 1231; 1130; 1052; 1023.

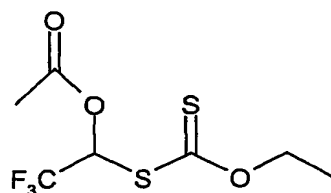
20

Masse (IC, NH₃)

221 (MH⁺), 238 (MNH₄⁺).

25 Exemple 29 :

Ester de O-éthyle et de S-(1-acetyl-2,2,2-trifluoro-éthyle) de l'acide dithiocarbonique



C₇H₉F₃O₃S₂

M = 262,27 g.mol⁻¹

Réaction :

A une solution de 2,2,2-trifluoro-1-méthoxy-éthanol (3 g, 23,1 mmol) dans l'acétone (15 mL) est ajouté le sel d'éthylxanthogénate de potassium (4,61 g, 46,2 mmol). Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C et de l'acide sulfurique (1,24 mL, 23,1 mmol) est ajouté goutte à goutte. Après une heure à 0°C, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite. Le résidu est repris dans l'éther, filtré et concentré à nouveau sous pression réduite.

Le résidu est repris dans l'acétone (5mL), refroidi à 0°C. Sont additionnés goutte à goutte de l'acide sulfurique (1,24 mL, 23,1 mmol), puis de l'anhydride acétique (21,7 mL, 231 mmol).

Après une heure à 0°C, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite, repris dans l'éther, lavé à l'eau puis avec une solution aqueuse saturée en carbonate de potassium, séché et concentré à nouveau sous pression réduite.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/9)

Produit :

Huile jaune.

Rendement :

60%

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,48 (t, *J* = 5,8 Hz, 3H, CH₂CH₃); 2,21 (s, 3H, COCH₃); 4,71 (q, *J* = 5,8 Hz, 2H, CH₃CH₂); 7,32 (q, *J* = 6,0 Hz, 1H, CF₃CH).

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

12,5 (CH₃CH₂); 21,0 (COCH₃); 57,6 (q, *J* = 38 Hz, CF₃CH); 70,4 (CH₂CH₃); 123,0 (q, *J* = 280 Hz, CF₃); 179,5 (C=O); 206,9 (C=S).

IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

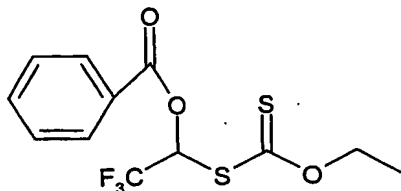
2986; 2939; 1778 (C=O); 1442; 1370; 1344; 1194; 1131; 1032; 868; 823.

Masse (IC, NH₃)

262 (MH⁺), 279 (MNH₄⁺).

Exemple 30 :

Ester de 1-éthoxythiocarbonylsulfanyl-2,2,2-trifluoro-éthyle de l'acide benzoïque

5 Réaction :

A une solution de 2,2,2-trifluoro-1-méthoxy-éthanol (3 g, 23,1 mmol) dans l'acétone (15 mL) est ajouté le sel d'éthylxanthogénate de potassium (4,61 g, 46,2 mmol). Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C et l'acide sulfurique (1,24 mL, 23,1 mmol) est ajouté goutte à goutte. Après une heure à 0°C, le mélange
10 réactionnel est concentré sous pression réduite. Le résidu est repris dans l'éther, lavé à l'eau, puis avec une solution aqueuse saturée en carbonate de potassium, séché et concentré à nouveau sous pression réduite.

Ce résidu est alors repris dans le dichlorométhane (5 mL) et refroidi à 0°C. Sont additionnés l'anhydride benzoïque (6,27 g, 27,7 mmol), le DMAP (4-
15 diméthylaminopyridine) (845mg, 6,93 mmol), et la triéthylamine (5,51 mL, 39,3 mmol) goutte à goutte.

Après 3 heures à 0°C, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite, repris dans le dichlorométhane, lavé à l'eau puis avec une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium, séché et concentré à nouveau sous
20 pression réduite.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 5/95)

Produit :

Huile jaune foncé.

25 Rendement :

58%

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,30 (t, $J = 6,2$ Hz, 3H, CH_2CH_3); 3,86-3,91 (m, 1H, CH_3CH_2); 3,96-4,01 (m, 1H, CH_3CH_2); 6,28 (q, $J = 4,0$ Hz, 1H, CF_3CH); 7,50 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H_{Ar} , $\text{CH}_{\text{Ar}}=\text{CH}_{\text{Ar}}=\text{CH}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{qAr}}$); 7,65 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H_{Ar} , $\text{CH}_{\text{Ar}}=\text{CH}_{\text{Ar}}=\text{CH}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{qAr}}$); 8,13 (t, 2H_{Ar} , $J = 7,2$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ar}}=\text{CH}_{\text{Ar}}=\text{CH}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{qAr}}$).

5

RMN¹³C (δ , ppm) (CDCl_3 , 100 MHz)

14,3 (CH_3CH_2); 68,5 (CH_2CH_3); 90,0 (q, $J = 39$ Hz, CF_3CH); 120,0 (q, $J = 279$ Hz, CF_3); 127,3 ($2\times\text{CH}_{\text{Ar}}$); 128,2 ($2\times\text{CH}_{\text{Ar}}$); 129,8 (CH_{Ar}); 133,5 (C_{qAr}); 164,3 ($\text{C}=\text{O}$); 214,1 ($\text{C}=\text{S}$).

10

IR (ν , cm^{-1}) (CCl_4)

2984; 2929; 1739 ($\text{C}=\text{O}$); 1601; 1452; 1290; 1262; 1193; 1169 ($\text{C}=\text{S}$); 1113; 1078; 1062; 1025; 988.

15 Masse (IC, NH_3)

325 (MH^+), 342 (MNH_4^+).

ADDITIONS RADICALAIRES

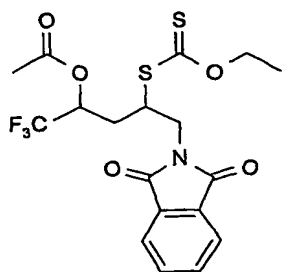
20

EXEMPLES DE PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSES DE FORMULE (IIb)

Exemple 31 :

Diester de O-éthyle et de S-[3-acétyl-1-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-ylméthyl)-4,4,4-trifluoro-butyle] de l'acide dithiocarbonique

25



$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{NO}_5\text{S}_2$ $M = 449,47 \text{ g.mol}^{-1}$

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 337 mg (1,29 mmol) de xanthate de l'exemple 29 et 481 mg (2,57 mmol) d'allyl phthalimide dans le 1,2-dichloroéthane (3 mL). La réaction est terminée après addition de 15% de DLP (26 mg) et 4h30 de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/9 puis 2/8).

Produit :

Huile jaune pâle.

10 Rendement :

78% (mélange de 2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,22 (2t, *J* = 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,38-1,42 (m, 2H, CF₃CH(OAc)CH₂); 2,18 (s, 1,5H, COCH₃); 2,22 (s, 1,5H, COCH₃); 3,98-4,02 (m, 2H, CH₂N); 4,21-4,24 (m, 0,5H, CHS); 4,52 (q, *J* = 7,0 Hz, 1H, CH₃CH₂); 4,54 (q, *J* = 7,0 Hz, 1H, CH₃CH₂); 4,54-4,57 (m, 0,5H, CHS); 5,63-5,66 (m, 1H, CF₃CH); 7,70-7,73 (m, 2H, H_{Ar}.(C_qCH=CH)); 7,79-7,84 (m, 2H, H_{Ar}.(C_qCH=CH)).

20 RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

12,2 (0,5xCH₃CH₂); 12,3 (0,5xCH₃CH₂); 20,0 (0,5xCH₃CO); 21, (0,5xCH₃CO); 30,2 (0,5xCF₃CH(OAc)CH₂); 30,4 (0,5xCF₃CH(OAc)CH₂); 39,8 (0,5xCH₂N); 40,2 (0,5xCH₂N); 43,8 (0,5xCHS); 44,1 (0,5xCHS); 63,5 (q, *J* = 35 Hz, 0,5xCF₃CH); 63,7 (q, *J* = 35 Hz, 0,5xCF₃CH); 69,9 (0,5xCH₂CH₃); 69,9 (0,5xCH₂CH₃); 121,6 (CH_{Ar}.(C_qCH=CH)); 121,6 (CH_{Ar}.(C_qCH=CH)); 124,6 (q, *J* = 272 Hz, 0,5xCF₃); 124,9 (q, *J* = 280 Hz, 0,5xCF₃); 130,8 (C_{qAr}); 132,2 (C_{qAr}); 165,3 (2xCH_{Ar}.(C_qCH=CH)); 167,0 (C=O_{Ar}); 167,0 (C=O_{Ar}); 168,0 (0,5xC=O); 168,0 (0,5xC=O); 212,0 (0,5xC=S); 212,5 (0,5xC=S).

30 IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

2982; 2928; 1766 (C=O); 1723 (C=O); 1615; 1468; 1430; 1392; 1371; 1283; 1213; 1146; 1112; 1049.

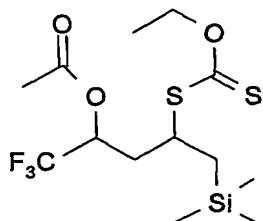
Masse (IC, NH₃)

450 (MH⁺); 467 (MNH₄⁺).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	48,10	4,04
5	Trouvé (%)	48,06	4,09

Exemple 32 :

Ester de O-éthyle et de S-(3-acétyl-4,4,4-trifluoro-1-triméthyl-silanylméthyl-butyle)
10 de l'acide dithiocarbonique



$C_{13}H_{23}F_3NO_3S_2Si$ $M = 376,54 \text{ g.mol}^{-1}$

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 300 mg (1,14 mmol) de
xanthate de l'exemple 29 et 392 mg (3,43 mmol) d'allyltriméthylsilane dans le 1,2-
dichloroéthane (4 mL). La réaction est terminée après addition de 5% de DLP (22
15 mg) et 1h45 de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/9 puis 2/8).

Produit :

Cristaux blancs.

Rendement :

80% (mélange de 2 diastéréoisomères dans un rapport 2/3)

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

0,08 (s, 3,6H, Si(CH₃)₃); 0,09 (s, 5,4H, Si(CH₃)₃); 0,83-1,15 (m, 2H, CH₂Si(CH₃)₃);
25 1,42 (t, $J = 6,4 \text{ Hz}$, 3H, CH₂CH₃); 2,03-2,26 (m, 2H, CF₃CH(OAc)CH₂); 2,15 (s,
1,2H, COCH₃); 2,17 (s, 1,8H, COCH₃); 3,72 (m, 0,4H, CHS); 3,95 (m, 0,6H,

CHS); 4,65 (q, $J = 6,4$ Hz, 2H, CH_3CH_2); 5,39-5,45 (m, 0,4H, CF_3CH); 5,48-5,52 (m, 0,6H, CF_3CH).

RMN^{13}C (δ , ppm) (CDCl_3 , 100 MHz)

5 -0,7 (1,2xSi(CH_3)₃); -0,7 (1,8xSi(CH_3)₃); 13,8 (0,4x CH_3CH_2); 13,8 (0,6x CH_3CH_2); 19,7 (0,4x $\text{CH}_2\text{OAcCHCF}_3$); 19,8 (0,6x $\text{CH}_2\text{OAcCHCF}_3$); 22,1 (0,4x CH_3CO); 22,5 (0,6x CH_3CO); 34,9 (0,4x CH_2SiMe_3); 35,2 (0,6x CH_2SiMe_3); 43,4 (0,4xCHS); 43,7 (0,6xCHS); 68,1 (q, $J = 32$ Hz, 0,4x CF_3CH); 68,2 (q, $J = 32$ Hz, 0,6x CF_3CH); 70,3 (0,4x CH_2CH_3); 70,5 (0,6x CH_2CH_3); 122,3 (q, $J = 281$ Hz, 0,4x CF_3); 125,4 (q, $J = 281$ Hz, 0,6x CF_3); 170,1 (0,4xC=O); 170,3 (0,6xC=O); 212,1 (0,4xC=S); 213,2 (0,6xC=S).

IR (ν , cm^{-1})(CCl_4)

2956; 2927; 2855; 2355; 1764 (C=O); 1441; 1371; 1285; 1268; 1214; 1182; 1140;
15 1112; 979; 938.

Masse (IC, NH_3)

377 (MH^+); 394 (MNH_4^+).

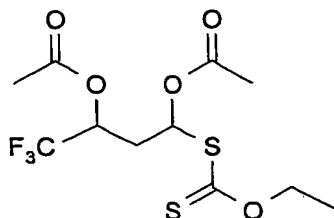
Tf

20 120 °C (éther)

Exemple 33 :

Ester de 3-acétyl-1-éthoxythiocarbonylsulfanyl-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide

25 acétique



$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}_5\text{S}_2$ $M = 348,36 \text{ g.mol}^{-1}$

Réaction : Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 29 et 77 μL (0,92 mmol) d'acétate de vinyle dans

le 1,2-dichloroéthane (1,5 mL). La réaction est terminée après addition de 5% de DLP (15 mg) et 1h30 de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/9).

5 Produit :

Huile épaisse jaune pâle.

Rendement :

79% (mélange de 2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)

10 RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,48 (t, *J* = 6,7 Hz, 1,5H, CH₂CH₃); 1,49 (t, *J* = 6,7 Hz, 1,5H, CH₂CH₃); 2,12 (s, 3H, COCH₃); 2,23 (s, 3H, COCH₃); 2,39-2,46 (m, 1H, CF₃CH(OAc)CH₂); 2,49-2,52 (m, 1H, CF₃CH(OAc)CH₂); 4,60 (q, *J* = 6,7 Hz, 1H, CH₃CH₂); 4,61 (q, *J* = 6,7 Hz, 1H, CH₃CH₂); 5,43-5,48 (m, 0,5H, CF₃CH); 5,49-5,52 (m, 0,5H, CF₃CH);

15 6,68-6,73 (m, 0,5H, CHS); 6,79-6,84 (m, 0,5H, CHS).

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,4 (0,5xCH₃CH₂); 13,6 (0,5xCH₃CH₂); 20,8 (0,5xCH₃CO); 20,9 (0,5xCH₃CO); 22,9 (0,5xCH₃CO); 23,1 (0,5xCH₃CO); 33,1 (0,5xCH₂CHS); 33,5 (0,5xCH₂CHS);
20 47,6 (q, *J* = 32 Hz, 0,5xCF₃CH); 47,8 (q, *J* = 32 Hz, 0,5xCF₃CH); 70,5 (0,5xCH₂CH₃); 70,7 (0,5xCH₂CH₃); 77,2 (0,5xCHS); 77,9 (0,5xCHS); 125,2 (q, *J* = 281 Hz, 0,5xCF₃); 125,7 (q, *J* = 281 Hz, 0,5xCF₃); 168,9 (0,5xOC=O); 169,8 (0,5xOC=O); 170,6 (0,5xC=O); 170,8 (0,5xC=O); 209,2 (0,5xC=S); 209,7 (0,5xC=S).

25

IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

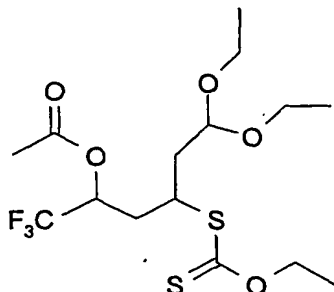
3511; 2983; 2938; 2869; 2412; 1764 (C=O); 1720 (C=O); 1641; 1430; 1398; 1371; 1284; 1228; 1146; 1111; 1086; 1048; 1016.

30 Masse (IC, NH₃)

289 (M H⁺-AcOH); 349 (MH⁺); 366 (MNH₄⁺).

Exemple 34 :

Diester de O-éthyle et de S-(3-acétyl-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-trifluoro-pentyle) de l'acide dithiocarbonique

5 Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,76 mmol) de xanthate de l'exemple 29 et 220 mg (1,5 mmol) de 4,4-diéthoxy-butène dans le 1,2-dichloroéthane (2 mL). La réaction est terminée après addition de 5% de DLP (15 mg) et 1h30 de reflux.

10 Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/9).

Produit :

Huile épaisse jaune pâle.

Rendement :

15 82% (mélange de 2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,20 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H, CH(OCH₂CH₃)₂); 1,25 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,42 (dd, $J_1 = 7,5$ Hz, $J_2 = 9,1$ Hz, 2H, CH-CH₂-CH(OCH₂CH₃)₂); 2,25-2,28 (m, 2H, CF₃CH(OAc)CH₂); 3,51-3,55 (m, 2H, CH₃CH₂O); 3,59-3,65 (m, 2H, CH₃CH₂O); 4,62-4,67 (m, 2H, CH₃CH₂O); 5,05 (dd, $J_1 = 9,2$ Hz, $J_2 = 12,0$ Hz, 0,5H, CH(OEt)₂); 5,12 (dd, $J_1 = 9,2$ Hz, $J_2 = 12,0$ Hz, 0,5H, CH(OEt)₂); 5,47-5,52 (m, 0,5H, CHS); 5,61-5,64 (m, 0,5H, CHS); 5,89-5,93 (m, 1H, CF₃CH).

25 RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,9 (CH₃CH₂); 14,5 (CH₃CH₂); 16,2 (0,5xCH₃CH₂); 17,2 (0,5xCH₃CH₂); 21,0 (0,5xCH-CH₂-CH(OCH₂CH₃)₂); 21,2 (0,5xCH-CH₂-CH(OCH₂CH₃)₂); 24,3

(0,5xCH₃CO); 24,5 (0,5xCH₃CO); 30,2 (0,5xCF₃CH(OAc)CH₂); 30,6 (0,5xCF₃CH(OAc)CH₂); 43,1 (q, *J* = 30 Hz, 0,5xCF₃CH); 43,5 (q, *J* = 30 Hz, 0,5xCF₃CH); 51,2 (0,5xCHS); 51,5 (0,5xCHS); 61,8 (0,5xCH₂CH₃); 62,1 (0,5xCH₂CH₃); 64,0 (0,5xCH₂CH₃); 64,2 (0,5xCH₂CH₃); 69,7 (0,5xCH₂CH₃); 69,8 (0,5xCH₂CH₃); 100,9 (0,5xCH(OEt)₂); 101,3 (0,5xCH(OEt)₂); 122,9 (q, *J* = 283 Hz, 0,5xCF₃); 123,1 (q, *J* = 283 Hz, 0,5xCF₃); 158,3 (0,5xC=O); 158,6 (0,5xC=O); 214,1 (0,5xC=S); 214,4 (0,5xC=S).

IR (ν, cm⁻¹)(CCl₄)

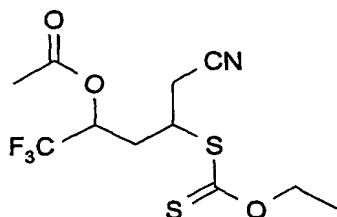
2978; 2928; 2336; 1764 (C=O); 1442; 1372; 1283; 1215; 1182; 1142; 1112; 1052.

Masse (IC, NH₃)

363 (MH⁺-EtOH).

Exemple 35 :

Ester de O-éthyle et de S-(3-acétyl-1-cyanométhyl-4,4,4-trifluoro)butyle de l'acide dithiocarbonique



C₁₁H₁₄F₃NO₃S₂ M = 329,36 g.mol⁻¹

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 29 et 109 μL (2,31 mmol) de but-3-ènenitrile dans le 1,2-dichloroéthane (2 mL). La réaction est terminée après addition de 10% de DLP (31 mg) et 3h de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 5/95).

Produit :

Huile épaisse jaune pâle.

Rendement :

92% (mélange de 2 diastéréoisomères dans un rapport 3/2)

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

5 1,41 (t, *J* = 7,0 Hz, 1,8H, CH₂CH₃); 1,46 (t, *J* = 7,0 Hz, 1,2H, CH₂CH₃); 2,15 (s, 1,8H, COCH₃); 2,21 (s, 1,2H, COCH₃); 2,08-2,31 (m, 2H, CF₃CH(OAc)CH₂); 2,82-3,07 (m, 2H, CH₂CN); 3,90-3,95 (m, 0,6H, CHS); 4,03-4,07 (m, 0,4H, CHS); 4,61 (q, *J* = 7,0 Hz, 1,2H, CH₃CH₂); 4,63 (q, *J* = 7,0 Hz, 0,8H, CH₃CH₂); 5,41-5,45 (m, 0,6H, CF₃CH); 5,57-5,60 (m, 0,4H, CF₃CH).

10

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,7 (CH₃CH₂); 20,1 (0,6xCF₃CH(OAc)CH₂); 22,3 (CH₃CO); 24,2 (0,4xCF₃CH(OAc)CH₂); 30,8 (0,6xCH₂CN); 31,5 (0,4xCH₂CN); 42,0 (0,6xCHS); 42,4 (0,4xCHS); 66,4 (q, *J* = 30 Hz, 0,6xCF₃CH); 66,7 (q, *J* = 30 Hz, 0,4xCF₃CH); 15 70,6 (0,6xCH₂CH₃); 70,9 (0,4xCH₂CH₃); 115,9 (0,6xCN); 116,1 (0,4xCN); 121,6 (q, *J* = 281 Hz, 0,6xCF₃); 124,9 (q, *J* = 281 Hz, 0,4xCF₃); 168,5 (0,6xC=O); 169,1 (0,4xC=O); 210,5 (0,6xC=S); 210,9 (0,4xC=S).

IR (ν, cm⁻¹)(CCl₄)

20 2928; 1764 (C=O); 1372; 1279; 1210; 1186; 1111; 1083; 1049; 1006; 969.

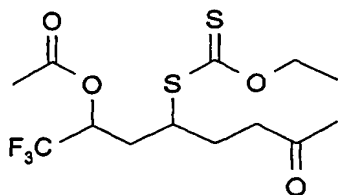
Masse (IC, NH₃)

330 (MH⁺); 347 (MNH₄⁺).

25

Exemple 36 :

Diester de O-éthyle et de S-1-(2-acétyl-3,3,3-trifluoro-propyl)-4-oxo-pentyle de l'acide dithiocarbonique



Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,76 mmol) de xanthate selon l'exemple 29 et 225 mg (2,28 mmol) de hex-5-èn-2-one dans le 1,2-dichloroéthane (2 mL). La réaction est terminée après addition de 10% de

5 DLP (30 mg) et 3h de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 5/95).

Produit :

Huile jaune pâle.

10 Rendement

88% (mélange de 2 diastéréoisomères dans un rapport 3/2)

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,42 (t, *J* = 7,0 Hz, 1,8H, CH₂CH₃); 1,47 (t, *J* = 7,0 Hz, 1,2H, CH₂CH₃); 1,69-1,74
15 (m, 1,2H, CH₂COCH₃); 1,78-1,82 (m, 0,8H, CH₂COCH₃); 1,98 (s, 1,8H, COCH₃);
2,10 (s, 1,8H, COCH₃); 2,11 (s, 1,2H, COCH₃); 2,12 (s, 1,2H, COCH₃); 2,02-2,31
(m, 2H, CH₂CH₂COCH₃); 2,51-2,70 (m, 2H, CH₂CHS); 3,68-3,74 (m, 0,6H, CHS);
3,91-3,95 (m, 0,4H, CHS); 4,58 (q, *J* = 7,0 Hz, 1,2H, CH₃CH₂); 4,64 (q, *J* = 7,0
Hz, 0,8H, CH₃CH₂); 5,39-5,51 (m, 0,6H, CF₃CH); 5,49-5,54 (m, 0,4H, CF₃CH).

20

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,3 (CH₃CH₂); 20,3 (CH₃CO); 24,4 (0,6xCH₂COCH₃); 25,7 (0,4xCH₂COCH₃);
29,6 (0,6xCH₃CO); 31,5 (0,4xCH₃CO); 32,5 (0,6xCH₂CH₂COCH₃); 33,5
(0,4xCH₂CH₂COCH₃); 39,8 (0,6xCH₂CHS); 40,0 (0,4xCH₂CHS); 45,9 (0,6xCHS);
25 46,4 (0,4xCHS); 66,7 (q, *J* = 32 Hz, 0,6xCF₃CH); 67,0 (q, *J* = 30 Hz, 0,4xCF₃CH);
69,9 (0,6xCH₂CH₃); 70,3 (0,4xCH₂CH₃); 124,5 (q, *J* = 281 Hz, 0,6xCF₃); 124,6 (q,
J = 281 Hz, 0,4xCF₃); 168,6 (0,6xOC=O); 169,2 (0,4xOC=O); 206,7 (0,6xC=O);
206,9 (0,4xC=O); 212,4 (0,6xC=S); 213,2 (0,4xC=S).

30 IR (ν, cm⁻¹)(CCl₄)

2983; 2926; 2335; 1764 (OC=O); 1721 (NC=O); 1441; 1371; 1283; 1214; 1182;
1141; 1053; 909.

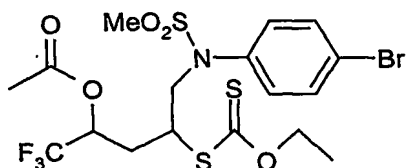
Masse (IC, NH₃)

361 (MH⁺), 378 (MNH₄⁺).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	44,91	5,65
	Trouvé (%)	44,91	5,66

Exemple 37 :

Ester de 4-[4-bromo-phényl)-méthanesulfonyl-amino]-3-éthoxycarbonyl-sulfanyl-1-trifluorométhyl-butyle] de l'acide acétique



C₁₇H₂₁BrF₃NO₃S₃ M = 552,42 g.mol⁻¹

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 1,54 g (5,88 mmol) de xanthate de l'exemple 29 et 2,55 mg (8,88 mmol) de N-allyl-N-(4-bromophényl)-méthanesulfonamide dans le 1,2-dichloroéthane (8 mL). La réaction est terminée après addition de 20% de DLP (468 mg) et 8h00 de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/9).

Produit :

Huile jaune pâle.

Rendement :

71% (2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)

Premier diastéréoisomère

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,28 (t, J = 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1,96 (s, 3H, COCH₃); 2,29-2,35 (m, 2H, CF₃CH(OAc)CH₂); 2,93 (s, 3H, SO₂CH₃); 3,67-3,73 (m, 1H, CHS); 3,94-3,99 (m,

2H, CH_2N); 4,31 (q, $J = 7,0$ Hz 2H, CH_3CH_2); 4,59-4,64 (m, 1H, CF_3CH); 7,23 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, $H_{\text{Ar}}(\text{HC}=\text{CNSO}_2)$); 7,53 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, $H_{\text{Ar}}(\text{HC}=\text{CBr})$).

RMN ^{13}C (δ , ppm) (CDCl_3 , 100 MHz)

5 13,6 (CH_3CH_2); 24,8 (CH_3CO); 31,3 ($\text{CF}_3\text{CH}(\text{OAc})\text{CH}_2$); 31,6 (CH_3SO_2); 34,0 (CHS); 48,6 (q, $J = 30$ Hz, CF_3CH); 52,3 (CH_2N); 70,0 (CH_2CH_3); 122,0 ($\text{C}_{\text{qAr}}\text{Br}$); 129,9 (q, $J = 281$ Hz, CF_3); 131,4 ($\text{CH}_{\text{Ar}}(\text{HC}=\text{CNSO}_2)$); 133,53 ($\text{CH}_{\text{Ar}}(\text{HC}=\text{CNSO}_2)$); 133,5 ($2\times\text{CH}_{\text{Ar}}(\text{HC}=\text{CBr})$); 146,5 ($\text{C}_{\text{qAr}}\text{NSO}_2$); 180,0 ($\text{C}=\text{O}$); 213,1 ($\text{C}=\text{S}$).

10

IR (ν , cm^{-1})(CCl_4)

2983; 1705 ($\text{C}=\text{O}$); 1439; 1358; 1226; 1184; 1162; 1135; 1110; 1039; 1008.

Masse (IC, NH_3)

15 553 (MH^+); 570 (MNH_4^+).

Microanalyse

Elément:

Carbone

Hydrogène

Calculé (%)

36,96

3,83

Trouvé (%)

36,75

3,89

20 Deuxième diastéréoisomère

RMN ^1H (δ , ppm) (CDCl_3 , 400 MHz)

1,25 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH_2CH_3); 1,96 (s, 3H, COCH_3); 2,24-2,31 (m, 2H, $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OAc})\text{CH}_2$); 2,87 (s, 3H, SO_2CH_3); 3,51-3,59 (m, 1H, CHS); 3,78-3,83 (m, 2H, CH_2N); 4,27 (q, $J = 7,0$ Hz 2H, CH_3CH_2); 4,61-4,65 (m, 1H, CF_3CH); 7,18 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, $H_{\text{Ar}}(\text{HC}=\text{CNSO}_2)$); 7,51 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, $H_{\text{Ar}}(\text{HC}=\text{CBr})$).

25

RMN ^{13}C (δ , ppm) (CDCl_3 , 100 MHz)

13,5 (CH_3CH_2); 22,5 (CH_3CO); 30,0 ($\text{CF}_3\text{CH}(\text{OAc})\text{CH}_2$); 31,5 (CH_3SO_2); 33,9 (CHS); 48,6 (q, $J = 30$ Hz, CF_3CH); 51,6 (CH_2N); 76,7 (CH_2CH_3); 122,0 ($\text{C}_{\text{qAr}}\text{Br}$); 129,5 (q, $J = 281$ Hz, CF_3); 131,2 ($\text{CH}_{\text{Ar}}(\text{HC}=\text{CNSO}_2)$); 133,5 ($\text{CH}_{\text{Ar}}(\text{HC}=\text{CNSO}_2)$); 133,5 ($2\times\text{CH}_{\text{Ar}}(\text{HC}=\text{CBr})$); 146,1 ($\text{C}_{\text{qAr}}\text{NSO}_2$); 179,9 ($\text{C}=\text{O}$); 213,0 ($\text{C}=\text{S}$).

30

IR (ν , cm^{-1})(CCl_4)

2987; 1709 (C=O); 1442; 1354; 1221; 1178; 1157; 1117; 1035; 1001.

Masse (IC, NH_3)

5 553 (MH^+); 570 (MNH_4^+).

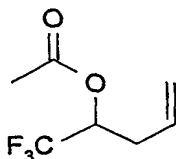
Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	36,96	3,83
	Trouvé (%)	36,87	3,74

10

Transformations des adduits

Exemple 38 :

4-acétyl-5,5,5-trifluoro-pent-1-ène



$\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_2$

$M = 182,14 \text{ g.mol}^{-1}$

15

Réaction : A une solution du xanthate de l'exemple 32 (200 mg, 0,53 mmol) dans le tétrahydrofurane (3 mL) est ajoutée une solution normale de fluorure de tétrabutylammonium dans le THF (265 mL, 1,06 mmol). Après 2h à température ambiante, le mélange est concentré sous pression réduite avant d'être purifié.

20 Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle—éther de pétrole 1/9).

Produit :

Huile jaune pâle.

Rendement :

25 74%.

RMN^1H (δ , ppm) (CDCl_3 , 400 MHz)

2,14 (s, 3H, OCOCH_3); 3,08-3,14 (m, 2H, CH_2); 3,65-3,72 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 4,43-4,47 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 4,58-4,63 (m, 1H, CF_3CH).

RMN^{13}C (δ , ppm) (CDCl_3 , 100 MHz)

5 19,7 (CH_2); 22,3 (CH_3CO); 67,5 (q, $J = 30$ Hz, CF_3CH); 69,8 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 102,5 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 123,8 (q, $J = 281$ Hz, CF_3); 170,2 ($\text{C}=\text{O}$).

IR (ν , cm^{-1}) (CCl_4)

2830; 2340; 1765 ($\text{C}=\text{O}$); 1431; 1385; 1272; 1195; 1128; 985; 927.

10

Masse (IC, NH_3)

183 (MH^+); 200 (MNH_4^+).

Microanalyse Elément: Carbone Hydrogène

Calculé (%) 46,06 4,77

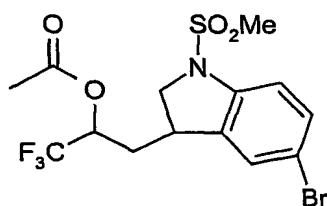
15

Trouvé (%) 47,16 4,98

Exemple 39 :

Ester de 1-[5-bromo-1-méthanesulfonyl-2,3-dihydro-1H-indol-3-ylméthyl]-2,2,2-

20 trifluoro-éthyle] de l'acide acétique



$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{BrF}_3\text{NO}_4\text{S}$ $M = 430,24 \text{ g.mol}^{-1}$

Réaction :

A une solution, préalablement dégazée au reflux sous argon, du xanthate adduit de l'exemple 37 (300 mg, 0,54 mmol) dans le 1,2-dichloroéthane (4 mL)
 25 est additionné du DLP à raison de 10 mol% (21 mg, 0,054 mmol) toutes les heures. La réaction est arrêtée après 13h30 de reflux et addition de 120% de DLP (258 mg, 0,65 mmol). Le milieu réactionnel est alors ramené à température ambiante et concentré sous pression réduite avant d'être purifié.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/9).

Produit :

Huile jaune pâle.

5 Rendement :

88% (mélange de 2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,78-1,87 (m, 0,5H, CF₃CH(OAc)CH₂); 1,86-1,93 (m, 0,5H, CF₃CH(OAc)CH₂);
10 1,98 (s, 1,5H, COCH₃); 2,01 (s, 1,5H, COCH₃); 2,19-2,23 (m, 0,5H,
CF₃CH(OAc)CH₂); 2,22-2,26 (m, 0,5H, CF₃CH(OAc)CH₂); 3,04 (s, 1,5H,
SO₂CH₃); 3,06 (s, 1,5H, SO₂CH₃); 3,65-3,70 (m, 0,5H, CHCH₂N); 3,71-3,74 (m,
0,5H, CHCH₂N); 3,87 (dd, J₁ = 10,1 Hz, J₂ = 9,9 Hz, 0,5H, CH₂N); 3,90 (dd, J₁ =
10,1 Hz, J₂ = 10,0 Hz, 0,5H, CH₂N); 4,08 (dd, J₁ = 10,0 Hz, J₂ = 9,9 Hz, 0,5H,
15 CH₂N); 4,10 (dd, J₁ = 10,0 Hz, J₂ = 10,0 Hz, 0,5H, CH₂N); 4,79-4,85 (m, 0,5H,
CF₃CH); 4,87-4,90 (m, 0,5H, CF₃CH); 7,25 (d, J = 8,5 Hz, 0,5H,
H_{Ar}(HC=CNSO₂)); 7,27 (d, J = 8,6 Hz, 0,5H, H_{Ar}(HC=CNSO₂)); 7,40 (d, J = 8,5
Hz, 0,5H, H_{Ar}(HC=CBr)); 7,42 (d, J = 8,6 Hz, 0,5H, H_{Ar}(HC=CBr)); 7,70 (s, 0,5H,
H_{Ar}(HC=CBr)); 7,72 (s, 0,5H, H_{Ar}(HC=CBr)).

20

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

22,8 (CH₃CO); 32,8 (0,5xCF₃CH(OAc)CH₂); 33,1 (0,5x CF₃CH(OAc)CH₂); 34,4
(0,5xCH₂N); 34,6 (0,5xCH₂N); 36,8 (0,5x CH₃SO₂); 36,9 (0,5xCH₃SO₂); 48,5 (q, J
= 30 Hz, 0,5xCF₃CH); 48,7 (q, J = 30 Hz, 0,5xCF₃CH); 55,8 (0,5xCHCH₂N); 56,3
25 (0,5xCHCH₂N); 115,5 (0,5xCH_{Ar}=CNSO₂); 115,7 (0,5xCH_{Ar}=CNSO₂); 116,3
(0,5xCq_{Ar}.Br); 116,6 (0,5xCq_{Ar}.Br); 126,8 (q, J = 281 Hz, 0,5xCF₃); 127,0 (q, J =
281 Hz, 0,5xCF₃); 128,3 (0,5xCH_{Ar}=CBr); 128,5 (0,5xCH_{Ar}=CBr); 132,0
(0,5xCH_{Ar}=CBr); 132,1 (0,5xCH_{Ar}=CBr); 137,5 (0,5xCq_{Ar}.NSO₂); 137,8
(0,5xCq_{Ar}.NSO₂); 142,8 (0,5xCq_{Ar}.); 143,0 (0,5xCq_{Ar}.); 170,9 (0,5xC=O); 171,3
30 (0,5xC=O).

IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

1759 (C=O); 1549; 1352; 1307; 1269; 1214; 1161; 1128; 1112.

Masse (IC, NH₃)

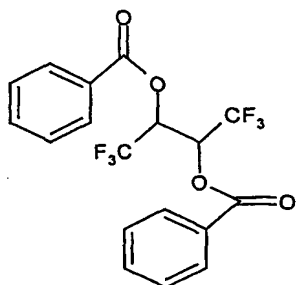
431 (MH⁺); 448 (MNH₄⁺).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	39,08	3,51
5	Trouvé (%)	39,17	3,63

EXEMPLES DE PROCEDES DE PREPARATION
DES COMPOSES DE FORMULE (VIIIb)

10

Exemple 40 : Ester de 2-benzoxy-3,3,3-trifluoro-1-trifluorométhyl-propyle de l'acide benzoïque



C₁₈H₁₂F₆O₄

M = 406,28 g.mol⁻¹

Réaction :

- 15 A une solution, préalablement dégazée au reflux sous argon, du xanthate de l'exemple 30 (430 mg, 1,3 mmol) dans le chlorobenzène (14 mL) est additionné du DLP à raison de 10 mol% (52 mg, 0,13 mmol) toutes les 10 min. La réaction est arrêtée après 4h de reflux et addition de 140% de DLP (724 mg, 1,8 mmol). Le milieu réactionnel est alors ramené à température ambiante et concentré sous
- 20 pression réduite avant d'être purifié.

Purification :

Par précipitation dans un mélange éther-éther de pétrole 5/95.

Produit :

Solide incolore.

- 25 Rendement :

65% (mélange de 2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)

RMN¹H (δ, ppm) (CD₃)₂SO, 400 MHz)

4,57-4,64 (m, 1H, CF₃CH); 4,66-4,69 (m, 1H, CF₃CH); 7,31-7,39 (m, 4H_{Ar}, CH_{Ar}=CH_{Ar}=CH_{Ar}C_{qAr}); 7,48-7,53 (m, 2H_{Ar}, CH_{Ar}=CH_{Ar}=CH_{Ar}C_{qAr}); 7,77-7,89 (m, 4H_{Ar}, CH_{Ar}=CH_{Ar}=CH_{Ar}C_{qAr}).

RMN¹³C (δ, ppm) ((CD₃)₂SO, 400 MHz)

78,4 (q, J = 31 Hz, CF₃CH); 79,8 (q, J = 31 Hz, CF₃CH); 117,03 (q, J = 283 Hz, CF₃); 118,09 (q, J = 283 Hz, CF₃); 126,4 (2xCH_{Ar}); 126,8 (2xCH_{Ar}); 129,1 (2xCH_{Ar}); 129,3 (2xCH_{Ar}); 129,7 (2xCH_{Ar}); 131,5 (C_{qAr}); 131,8 (C_{qAr}); 159,5 (C=O); 160,0 (C=O).

IR (ν, cm⁻¹) (nujol)

2976; 1702 (C=O); 1547; 1340; 1301; 1255; 1238; 1181; 1153; 1108.

Masse (IC, NH₃)

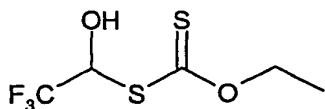
407 (MH⁺); 424 (MNH₄⁺).

EXEMPLES DE PROCÉDE DE PRÉPARATION DE COMPOSÉS DE FORMULE (IC)

Synthèse du xanthate 2-trifluorométhyléthylchloro

Exemple 41 : Diester de O-éthyle et de S-1-chloro-2,2,2-trifluoro-éthyle de l'acide dithiocarbonique

a) Diester de O-éthyle et de S-1-hydroxy-2,2,2-trifluoro-éthyle de l'acide dithiocarbonique



C₅H₇F₃O₂S₂

M = 220,23 g.mol⁻¹

Réaction :

A une solution de 2,2,2-trifluoro-1-méthoxy-éthanol (300 mg, 2,31 mmol) dans l'acétone (5 mL) est ajouté le sel d'éthylxanthogénate de potassium (737 mg, 4,62 mmol). Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C et de l'acide sulfurique (123,6 µL, 2,31 mmol) est ajouté goutte à goutte. Après une heure à 0°C, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite. Le résidu est repris dans l'éther, filtré et concentré à nouveau sous pression réduite.

Produit :

Huile jaune.

Rendement :

69%

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,54 (t, *J* = 6,3 Hz, 3H, CH₂CH₃); 4,71 (q, *J* = 6,3 Hz, 2H, CH₃CH₂); 6,02 (q, *J* = 5,71 Hz, 1H, CF₃CH).

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,7 (CH₃CH₂); 57,8 (q, *J* = 30 Hz, CF₃CH); 71,4 (CH₂CH₃); 124,4 (q, *J* = 280 Hz, CF₃); 207,1 (C=S).

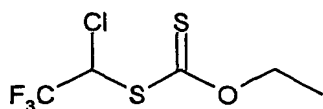
IR (ν, cm⁻¹)(CCl₄)

2961; 1453; 1314; 1231; 1130; 1052; 1023.

Masse (IC, NH₃)

221 (MH⁺), 238 (MNH₄⁺).

b) Diester de O-éthyle et de S-1-chloro-2,2,2-trifluoro-éthyle de l'acide dithiocarbonique



C₅H₆ClF₃OS₂ M = 238,68 g.mol⁻¹

Réaction :

Une solution de l'alcool 41a) (1,38 g, 6,3 mmol) et de pentachlorure de phosphore (1,30 g, 6,3 mmol) est agitée à température ambiante pendant 1h. Après évaporation sous pression réduite, le résidu est purifié.

5 Purification :

Chromatographie sur gel de silice (éther de pétrole puis acétate d'éthyle 1/9 puis 2/8).

Produit :

Huile jaune.

10 Rendement :

18%

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,49 (t, J = 6,8 Hz, 3H, CH₂CH₃); 4,75 (q, J = 6,8 Hz, 2H, CH₃CH₂); 6,27 (q, J =
15 8,4 Hz, 1H, CF₃CH).

RMN¹³C (δ, ppm)(CDCl₃, 100 MHz)

13,9 (CH₃CH₂); 22,6 (q, J = 35 Hz, CF₃CH); 71,5 (CH₂CH₃); 121,1 (q, J = 282 Hz, CF₃); 211,1 (C=S).

20

IR (ν, cm⁻¹)(CCl₄)

2986; 2939; 1442; 1370; 1344; 1194; 1131; 1032; 868; 823.

Masse (IC, NH₃)

25 238 (M), 240 (M+2); 193 (MH⁺-EtOH).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	25,16	2,53
	Trouvé (%)	25,19	2,51

30

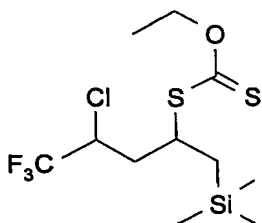
ADDITIONS RADICALAIRES

EXEMPLES DE PROCEDES DE PREPARATION
DE COMPOSES DE FORMULE (IIc)

5

Le mode opératoire général est tel qu'énoncé précédemment pour la préparation des composés (IIa).

10 Exemple 42 : Diester de O-éthyle et de S-3-chloro-4,4,4-trifluoro-1-triméthylsilanylméthylbutyle de l'acide dithiocarbonique

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 133 mg (0,64 mmol) de xanthate de l'exemple 41 et 220 mg (2,29 mmol) d'allyltriméthylsilane dans le
15 1,2-dichloroéthane (2 mL). La réaction est terminée après addition de 5% de DLP (13 mg) et 1h30 de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (éther de pétrole à acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/9).

20 Produit :

Huile jaune.

Rendement :

88% (mélange de 2 diastéréoisomères dans un rapport 2/3)

25 RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

0,12 (s, 3,6H, Si(CH₃)₃); 0,31 (s, 5,4H, Si(CH₃)₃); 1,13-1,18 (m, 0,8H, CH₂Si(CH₃)₃); 1,30-1,35 (m, 1,2H, CH₂Si(CH₃)₃); 1,48 (t, J = 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃); 2,08-2,14 (m, 0,8H, CF₃CHClCH₂); 2,24-2,29 (m, 1,2H, CF₃CHClCH₂);

4,01-4,08 (m, 0,4H, CHS); 4,10-4,15 (m, 0,6H, CHS); 4,18-4,23 (m, 0,4H, CF₃CH); 4,27-4,35 (m, 0,6H, CF₃CH); 4,69-4,76 (m, 2H, CH₃CH₂);

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

5 -0,7 (1,2xSi(CH₃)₃); -0,8 (1,8xSi(CH₃)₃); 13,9 (CH₃CH₂); 27,3 (0,4xCH₂Si(CH₃)₃); 28,2 (0,6xCH₂Si(CH₃)₃); 33,3 (0,4xCH₂CF₃CHCl); 35,5 (0,6xCH₂CF₃CHCl); 43,3 (0,4xCHS); 47,4 (0,6xCHS); 51,3 (q, J = 28 Hz, 0,4xCF₃CH); 52,4 (q, J = 28 Hz, 0,6xCF₃CH); 70,5 (CH₂CH₃); 120,3 (q, J = 281 Hz, 0,4xCF₃); 122,4 (q, J = 281 Hz, 0,6xCF₃); 213,1 (0,4xC=S); 215,2 (0,6xC=S).

10

IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

2956; 1471; 1441; 1415; 1373; 1328; 1313; 1220; 1178; 1123; 1051; 982; 937.

Masse (IC, NH₃)

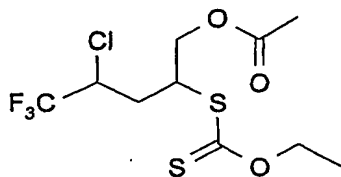
15 354 (MH⁺); 371 (MNH₄⁺).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	37,43	5,71
	Trouvé (%)	37,66	5,94

20

Exemple 43 :

Ester de 4-chloro-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyle de l'acide acétique



C₁₀H₁₄ClF₃O₃S₂ M = 338,80 g.mol⁻¹

25 Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,84 mmol) de xanthate de l'exemple 41 et 232 μL (2,5 mmol) d'acétate d'allyle dans le

1,2-dichloroéthane (2 mL). La réaction est terminée après addition de 5% de DLP (17 mg) et 1h30 de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/9).

5 Produit :

Huile jaune pâle.

Rendement :

74% (2 diastéréoisomères dans un rapport 6/1).

10 Premier diastéréoisomère (majoritaire)

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,44 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH₂CH₃); 2,06 (s, 3H, COCH₃); 2,35-2,55 (m, 2H, CF₃CHClCH₂); 4,18-4,22 (m, 1H, CHS); 4,30-4,35 (m, 2H, CH₂OCOCH₃); 4,43 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H, CH₃CH₂); 4,49-4,55 (m, 1H, CF₃CH).

15

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

13,1 (CH₃CH₂); 20,7 (CH₃CO); 32,0 (CF₃CHClCH₂); 42,3 (CHS); 56,3 (q, $J = 28$ Hz, CF₃CH); 64,0 (CH₂OCOCH₃); 70,5 (CH₂CH₃); 118,7 (q, $J = 281$ Hz, CF₃); 169,1 (C=O); 210,3 (C=S).

20

IR (ν, cm⁻¹) (CCl₄)

2984; 1751 (C=O); 1461; 1438; 1379; 1363; 1310; 1266; 1228; 1185; 1130; 1050.

Masse (IC, NH₃)

25 339 (MH⁺); 356 (MNH₄⁺).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	35,44	4,17
	Trouvé (%)	35,17	4,08

30 Deuxième diastéréoisomère (minoritaire)

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,46 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH_2CH_3); 2,11 (s, 3H, COCH_3); 2,21-2,31 (m, 2H, $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2$); 4,17-4,22 (m, 1H, CHS); 4,29-4,37 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$); 4,45 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H, CH_3CH_2); 4,51-4,58 (m, 1H, CF_3CH).

5 RMN ^{13}C (δ , ppm) (CDCl_3 , 100 MHz)

13,2 (CH_3CH_2); 20,9 (CH_3CO); 31,1 ($\text{CF}_3\text{CHClCH}_2$); 43,5 (CHS); 58,4 (q, $J = 28$ Hz, CF_3CH); 66,1 ($\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$); 68,1 (CH_2CH_3); 120,4 (q, $J = 281$ Hz, CF_3); 170,2 (C=O); 212,4 (C=S).

10 IR (ν , cm^{-1}) (CCl_4)

2980; 1749 (C=O); 1450; 1437; 1357; 1308; 1264; 1225; 1183; 1135; 1047.

Masse (IC, NH_3)

339 (MH^+); 356 (MNH_4^+).

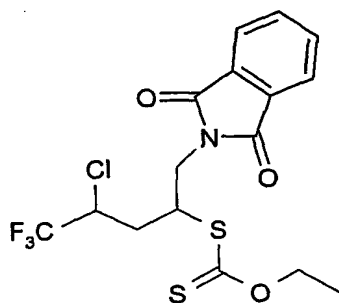
15

Microanalyse	Élément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	35,44	4,17
	Trouvé (%)	35,46	4,12

20

Exemple 44 :

Ester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-ylméthyl)-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithiocarbonique



$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClF}_3\text{NO}_3\text{S}_2$ $M = 425,88 \text{ g.mol}^{-1}$

25 Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,84 mmol) de xanthate de l'exemple 41 et 427 mg (2,5 mmol) de N-allylphtalimide dans le

1,2-dichloroéthane (2 mL). La réaction est terminée après addition de 10% de DLP et 3h de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 5/95).

5 Produit :

Cristaux translucides.

Rendement :

65% (mélange de 2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1).

10 RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,37-1,43 (m, 3H, CH₂CH₃); 2,15-2,24 (m, 0,5H, CF₃CHClCH₂); 2,29-2,33 (m, 1H, CF₃CHClCH₂); 2,39-2,43 (m, 0,5H, CF₃CHClCH₂); 3,93-4,02 (m, 2H, CH₂N); 4,01-4,06 (m, 1H, CH₃CH₂); 4,04-4,14 (m, 1H, CH₃CH₂); 4,31-4,38 (m, 0,5H, CHS); 4,38-4,47 (m, 0,5H, CHS); 5,49-5,56 (m, 0,5H, CF₃CH); 5,59-5,66 (m, 0,5H, CF₃CH); 7,72-7,74 (m, 2H, H_{Ar}.(C_qCH=CH)); 7,76-7,84 (m, 2H, H_{Ar}.(C_qCH=CH)).

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

12,2 (0,5xCH₃CH₂); 12,3 (0,5xCH₃CH₂); 30,8 (0,5xCF₃CHClCH₂); 31,5 (0,5xCF₃CHClCH₂); 38,7 (0,5xCH₂N); 39,5 (0,5xCH₂N); 43,5 (0,5xCHS); 44,0 (0,5xCHS); 49,5 (q, J = 31 Hz, 0,5xCF₃CH); 50,0 (q, J = 35 Hz, 0,5xCF₃CH); 115,9 (0,5xCH₂CH₃); 116,0 (0,5xCH₂CH₃); 118,4 (q, J = 278 Hz, 0,5xCF₃); 120,3 (q, J = 278 Hz, 0,5xCF₃); 129,8 (2xC_qAr.); 132,8 (2xCH_{Ar}.(C_qCH=CH)); 133,2 (2xCH_{Ar}.(C_qCH=CH)); 159,3 (C=O_{Ar}.); 162,4 (C=O_{Ar}.); 211,5 (0,5xC=S); 212,7 (0,5xC=S).

IR (ν, cm⁻¹)(CCl₄)

2926; 1776; 1722 (C=O); 1430; 1391; 1328; 1265; 1223; 1189; 1131; 1112; 1048; 887.

30

Masse (IC, NH₃)

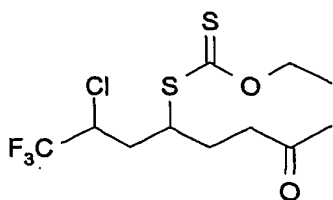
427 (MH⁺); 444 (MNH₄⁺).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	49,64	3,82
	Trouvé (%)	49,51	3,93

5

Exemple 45 :

Diester de O-éthyle et de S-1-(2-chloro-3,3,3-trifluoro-propyl)-4-oxo-pentyle de l'acide dithiocarbonique

10 Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 450 mg (1,89 mmol) de xanthate de l'exemple 41 et 657 μL (5,67 mmol) de hex-5-èn-2-one dans le 1,2-dichloroéthane (4 mL). La réaction est terminée après addition de 10% de DLP (75 mg) et 3h15 de reflux.

15 Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 5/95).

Produit :

Huile jaune foncé.

Rendement :

20 55% sur les 4 étapes, par rapport à l'hémiacétal trifluoroacétaldehyde (mélange de 2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)

RMN¹H (δ , ppm) (CDCl_3 , 400 MHz)

0,95 (t, $J = 7,0$ Hz, 1,5H, CH_2CH_3); 0,98 (t, $J = 7,0$ Hz, 1,5H, CH_2CH_3); 1,19-1,25 (m, 1H, CH_2COCH_3); 1,35 (s, 1,5H, COCH_3); 1,36 (s, 1,5H, COCH_3); 1,35-1,39 (m, 1H, CH_2COCH_3); 1,41-1,47 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$); 1,69-1,74 (m, 2H, CH_2CHCF_3); 3,10 (q, $J = 7,0$ Hz, 1H, CH_3CH_2); 3,12 (q, $J = 7,0$ Hz, 1H, CH_3CH_2); 3,39-3,46 (m, 0,5H, CHS); 3,51-3,53 (m, 0,5H, CHS); 4,54-4,59 (m, 0,5H, CF_3CH); 4,59-4,61 (m, 0,5H, CF_3CH).

RMN¹³C (δ, ppm)(CDCl₃, 100 MHz)

13,8 (CH₃CH₂); 22,5 (0,5xCH₂COCH₃); 22,7 (0,5xCH₂COCH₃); 28,2 (0,5xCH₃CO); 28,3 (0,5xCH₃CO); 29,0 (0,5xCHCH₂COCH₃); 29,2 (0,5xCH₂CH₂COCH₃); 29,3 (0,5xCH₂CHCF₃); 29,4 (0,5xCH₂CHCF₃); 31,8 (0,5xCHS); 32,1 (0,5xCHS); 35,7 (q, J = 31 Hz, 0,5xCF₃CH); 35,8 (q, J = 31 Hz, 0,5xCF₃CH); 69,6 (0,5xCH₂CH₃); 70,2 (0,5xCH₂CH₃); 126,8 (q, J = 281 Hz, 0,5xCF₃); 127,3 (q, J = 281 Hz, 0,5xCF₃); 208,2 (0,5xC=O); 209,3 (0,5xC=O); 215,1 (0,5xC=S); 216,2 (0,5xC=S).

10

IR (ν, cm⁻¹)(CCl₄)

2926; 2854; 1691 (C=O); 1465; 1216; 1112; 1052.

Masse (IC, NH₃)

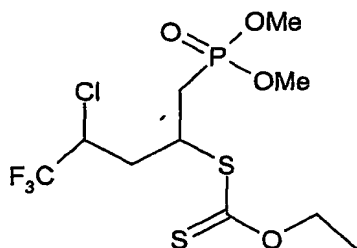
15 337 (MH⁺), 354 (MNH₄⁺).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	39,23	4,79
	Trouvé (%)	39,03	4,73

20

Exemple 46 :

Ester de diméthyle 4-Chloro-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyle de l'acide phosphonique



C₁₀H₁₇ClF₃O₄PS₂ M = 388,79 g.mol⁻¹

25

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 450 mg (1,89 mmol) de xanthate de l'exemple 41 et 529 μL (5,67 mmol) de diméthylallyl phosphate dans

le 1,2-dichloroéthane (2 mL). La réaction est terminée après addition de 10% de DLP (75 mg) et 3h15 de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/9) puis
5 augmentation de polarité jusqu'à acétate d'éthyle pur.

Produit :

Huile jaune foncé.

Rendement :

27% sur les 4 étapes (2 diastéréoisomères dans un rapport 3/2).

10

RMN¹H (δ , ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,21-1,27 (m, 1,8H, CH₂CH₃); 1,25-1,30 (m, 1,2H, CH₂CH₃); 2,20-2,27 (m, 1H, CHS); 3,31-3,39 (m, 1,2H, CF₃CHClCH₂); 3,49-3,54 (m, 0,8H, CF₃CHClCH₂); 3,54-3,59 (m, 2H, CH₂P); 3,65-3,69 (m, 3H, OCH₃); 3,69-3,74 (m, 3H, OCH₃);
15 4,51-4,57 (m, 1,2H, CH₃CH₂); 4,59-4,65 (m, 0,8H, CH₃CH₂); 5,81-5,88 (m, 1H, CF₃CH).

RMN¹³C (δ , ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

12,8 (0,4xCH₃CH₂); 13,0 (0,6xCH₃CH₂); 21,3 (0,4xOCH₃); 22,7 (0,6xOCH₃); 23,5 (0,4xOCH₃); 24,3 (0,6xOCH₃); 27,4 (d, J = 134Hz, 0,4xCH₂P); 28,1 (d, J = 138Hz, 0,6xCH₂P); 29,3 (q, J = 30 Hz, 0,4xCF₃CH); 30,1 (q, J = 30 Hz, 0,6xCF₃CH); 31,3 (0,4xCF₃CHClCH₂); 31,4 (0,6xCF₃CHClCH₂); 32,0 (0,4xCHS); 32,3 (0,6xCHS); 67,0 (0,4xCH₂CH₃); 70,3 (0,6xCH₂CH₃); 123,4 (q, J = 278 Hz, 0,4xCF₃); 124,5 (q, J = 278 Hz, 0,6xCF₃); 212,0 (0,4xC=S); 212,1 (0,6xC=S).

25

IR (ν , cm⁻¹) (CCl₄)

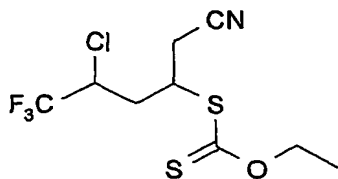
2957; 2928; 2855; 1732; 1710; 1263; 1235; 1135; 1043.

Masse (IC, NH₃)

30 390 (MH⁺); 268 (MH⁺-HSCSOEt).

Exemple 47 :

Diester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-cyanométhyl-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithiocarbonique

5 Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 450 mg (1,89 mmol) de xanthate de l'exemple 41 et 109 μL (5,67 mmol) de but-3-ènenitrile dans le 1,2-dichloroéthane (4 mL). La réaction est terminée après addition de 10% de DLP (75 mg) et 3h15 de reflux.

10 Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 2/8).

Produit :

Huile jaune foncé.

Rendement :

- 15 52% sur les 4 étapes (mélange de 2 diastéréoisomères dans un rapport 2/1)

RMN¹H (δ , ppm) (CDCl_3 , 400 MHz)

- 1,41 (t, $J = 5,7$ Hz, 2H, CH_2CH_3); 1,45 (t, $J = 5,7$ Hz, 1H, CH_2CH_3); 2,12-2,63 (m, 2H, $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2$); 3,00-3,06 (m, 2H, CH_2CN); 3,99-4,04 (m, 0,3H, CHS); 4,07-4,12 (m, 0,7H, CHS); 4,38-4,42 (m, 0,3H, CF_3CH); 4,46-4,53 (m, 0,7H, CF_3CH); 4,71 (q, $J = 5,7$ Hz, 0,7H, CH_3CH_2); 4,74 (q, $J = 5,7$ Hz, 1,3H, CH_3CH_2).

RMN¹³C (δ , ppm) (CDCl_3 , 100 MHz)

- 13,7 (CH_3CH_2); 23,1 (0,3x $\text{CH}_2\text{CF}_3\text{CHCl}$); 25,2 (0,7x $\text{CH}_2\text{CF}_3\text{CHCl}$); 25,4 (0,3x CH_2CN); 30,5 (0,7x CH_2CN); 41,0 (0,3x CHS); 42,0 (0,7x CHS); 52,4 (q, $J = 43$ Hz, 0,3x CF_3CH); 53,7 (q, $J = 43$ Hz, 0,7x CF_3CH); 70,9 (0,3x CH_2CH_3); 71,0 (0,7x CH_2CH_3); 115,5 (0,3xCN); 116,1 (0,7xCN); 122,3 (q, $J = 286$ Hz, 0,3x CF_3); 124,4 (q, $J = 286$ Hz, 0,7x CF_3); 209,4 (0,3x $\text{C}=\text{S}$); 210,3 (0,7x $\text{C}=\text{S}$).

IR (ν , cm^{-1}) (CCl_4)

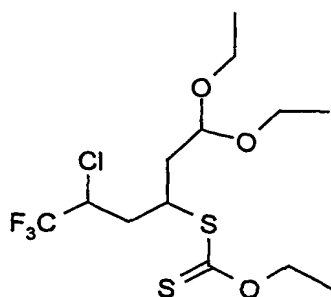
2926; 1745; 1266; 1237; 1180; 1130; 1050.

Masse (IC, NH_3)

5 306 (MH^+); 323 (MNH_4^+).

Exemple 48 :

Diester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-trifluoro-pentyle de l'acide thiocarbonique



$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{ClF}_3\text{O}_3\text{S}_2$ $M = 382,89 \text{ g.mol}^{-1}$

10

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 400 mg (1,69 mmol) de xanthate de l'exemple 41 et 730 mg (5,67 mmol) de 4,4-diéthoxy-butène dans le 1,2-dichloroéthane (4 mL). La réaction est terminée après addition de 15% de DLP (101 mg) et 4h45 de reflux.

15

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 5/95).

Produit :

Huile épaisse jaune pâle.

20 Rendement :

49% sur les 4 étapes (2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)

Premier diastéréoisomère

RMN^1H (δ , ppm) (CDCl_3 , 400 MHz)

25 1,26 (t, $J = 8,2 \text{ Hz}$, 3H, CH_2CH_3); 1,37-1,42 (m, 2H, $\text{CH-CH}_2\text{-CH}(\text{OEt})_2$); 1,53 (t, $J = 8,1 \text{ Hz}$, 6H, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,66-1,71 (m, 2H, $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2$); 3,17 (t, 1H, $J = 8,2$

Hz, $\text{CH}(\text{OEt})_2$); 3,47-3,53 (m, 1H, CHS); 4,62 (q, $J = 8,2$ Hz, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) ; 4,74 (q, $J = 8,1$ Hz, 4H, $2\times\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) ; 6,31 (q, $J = 7,8$ Hz, 1H, CF_3CH).

RMN^{13}C (δ , ppm)(CDCl_3 , 100 MHz)

- 5 13,8 ($2\times\text{CH}_3\text{CH}_2$); 14,2 (CH_3CH_2); 22,6 ($\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OEt})_2$); 28,3 (CH_2CHS); 29,6 (q, $J = 30$ Hz, CF_3CH); 31,8 (CHS); 35,8 (CH_2CH_3); 35,9 (CH_2CH_3); 69,7 (CH_2CH_3); 100,8 ($\text{CH}(\text{OEt})_2$); 124,5 (q, $J = 281$ Hz, CF_3); 215,2 ($\text{C}=\text{S}$).

IR (ν , cm^{-1}) (CCl_4)

- 10 2957; 2927; 2855; 1705; 1465; 1442; 1367; 1293; 1243; 1217; 1189; 1113; 1050.

Masse (IC, NH_3)

384 ($\text{M}-\text{H}^+$); 338 (MH^+-EtOH).

15	Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
		Calculé (%)	40,78	5,79
		Trouvé (%)	40,63	5,42

Deuxième diastéréoisomère

- 20 RMN^1H (δ , ppm)(CDCl_3 , 400 MHz)

1,26 (t, $J = 8,2$ Hz, 3H, CH_2CH_3); 1,41-1,47 (m, 2H, $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OEt})_2$); 1,56 (t, $J = 8,0$ Hz, 6H, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,61-1,68 (m, 2H, $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2$) ; 3,67-3,72 (m, 1H, $\text{CH}(\text{OEt})_2$); 3,85-3,92 (m, 1H, CHS); 4,71 (q, $J = 8,2$ Hz, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) ; 4,78 (q, $J = 8,0$ Hz, 4H, $2\times\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) ; 6,12 (q, $J = 7,8$ Hz, 1H, CF_3CH).

25

RMN^{13}C (δ , ppm) (CDCl_3 , 100 MHz)

13,7 ($2\times\text{CH}_3\text{CH}_2$); 14,0 (CH_3CH_2); 22,5 ($\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OEt})_2$); 28,4 (CH_2CHS); 29,3 (q, $J = 30$ Hz, CF_3CH); 31,6 (CHS); 34,7 (CH_2CH_3); 34,8 (CH_2CH_3); 69,5 (CH_2CH_3); 100,3 ($\text{CH}(\text{OEt})_2$); 123,9 (q, $J = 281$ Hz, CF_3); 216,0 ($\text{C}=\text{S}$).

30

IR (ν , cm^{-1})(CCl_4)

2963; 2931; 2851; 1701; 1467; 1448; 1295; 1257; 1219; 1195; 1115; 1057.

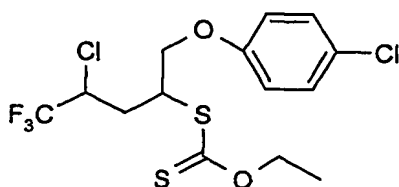
Masse (IC, NH₃)

384 (M-H⁺); 338 (MH⁺-EtOH).

5	Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
		Calculé (%)	40,78	5,79
		Trouvé (%)	40,67	5,34

Exemple 49 :

- 10 Diester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-(4-chlorophénoxy)méthyl)-4,4,4-trifluorobutyle de l'acide dithiocarbonique



$C_{14}H_{15}Cl_2F_3O_2S_2$ $M = 407,35 \text{ g.mol}^{-1}$

Réaction :

- Effectuée selon le mode opératoire général avec 400 mg (1,69 mmol) de xanthate de l'exemple 41 et 852 mg (5,67 mmol) de 1-allyloxy-4-chloro-benzène dans le 1,2-dichloroéthane (4 mL). La réaction est terminée après addition de 15% de DLP (338 mg) et 4h45 de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 2/98).

- 20 Produit :

Huile jaune pâle.

Rendement :

28% sur les 4 étapes (mélange de 2 diastéréoisomères dans un rapport 2/1).

- 25 RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

1,37 (t, $J = 8,3 \text{ Hz}$, 3H, CH₂CH₃); 1,47-1,51 (m, 0,7H, CF₃CHClCH₂); 1,51-1,58 (m, 1,3H, CF₃CHClCH₂); 3,01-3,09 (m, 2H, OCH₂CHS); 3,57 (q, $J = 8,3 \text{ Hz}$, 2H, CH₃CH₂); 4,01-4,13 (m, 0,3H, CHS); 4,13-4,21 (m, 0,7H, CHS); 4,73 (q, $J = 5,5$

Hz, 0,3H, CF_3CH); 4,94 (q, $J = 5,5$ Hz, 0,7H, CF_3CH); 6,75-6,85 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Ar.}}(\text{CH}=\text{CCl})$); 7,13-7,27 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Ar.}}(\text{CH}=\text{CO})$).

RMN^{13}C (δ , ppm) (CDCl_3 , 100 MHz)

5 13,5 (0,3x CH_3CH_2); 13,6 (0,7x CH_3CH_2); 23,0 (0,3x CH_2CHCF_3); 23,0 (0,7x CH_2CHCF_3); 28,7 (0,3xCHS); 28,9 (0,7xCHS); 29,2 (q, $J = 32$ Hz, 0,3x CF_3CH); 29,2 (q, $J = 32$ Hz, 0,7x CF_3CH); 32,1 (0,3x CH_2O); 32,2 (0,7x CH_2O); 63,4 (0,3x CH_2CH_3); 63,5 (0,7x CH_2CH_3); 116,2 (C_{qArCl}); 128,2 (q, $J = 284$ Hz, 0,3x CF_3); 128,4 (q, $J = 284$ Hz, 0,7x CF_3); 130,3 (C_{ArH} , $\text{CH}=\text{CCl}$);
 10 130,4 ($\text{C}_{\text{Ar.}}(\text{CH}=\text{CCl})$); 132,7 (2x $\text{C}_{\text{Ar.}}(\text{CH}=\text{CO})$); 137,3 (0,3x C_{qArO}); 137,4 (0,7x C_{qArO}); 210,7 (0,3xC=S); 211,3 (0,7xC=S).

IR (ν , cm^{-1})(CCl_4)

2926; 2358; 2350; 1552; 1492; 988; 962.

15

Masse (IC, NH_3)

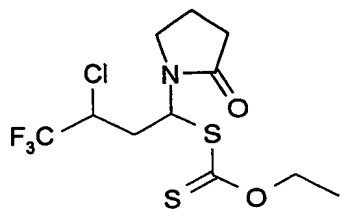
408 (MH^+); 425 (MNH_4^+).

20

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	41,29	3,71
	Trouvé (%) 4	1,01	3,57

Exemple 50 :

25 Diester de O-éthyle et de S-3-chloro-4,4,4-trifluoro-1-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-butyle de l'acide dithiocarbonique



$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClF}_3\text{NO}_2\text{S}_2$ $M = 350,83 \text{ g.mol}^{-1}$

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 400 mg (1,69 mmol) de xanthate de l'exemple 41 et 563 mg (5,07 mmol) de vinyl-pyrrolidin-2-one dans le 1,2-dichloroéthane (4 mL). La réaction est terminée après addition de 15% de DLP (100 mg) et 4h45 de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/9).

Produit :

Huile jaune pâle.

Rendement :

22% sur les 4 étapes (mélange de 2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1).

RMN¹H (δ, ppm) CDCl₃, 400 MHz)

1,94 (t, *J* = 7,0 Hz, 1,5H, CH₂CH₃); 2,01 (t, *J* = 7,0 Hz, 1,5H, CH₂CH₃); 2,43 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂); 2,51 (m, 2H, CH₂C=O); 3,24-3,37 (m, 2H, NCH₂); 3,41-3,55 (m, 2H, CF₃CHClCH₂); 3,77 (q, *J* = 7,0 Hz, 1H, CH₃CH₂); 3,83 (q, *J* = 7,0 Hz, 1H, CH₃CH₂); 6,12-6,16 (m, 0,5H, CHS); 6,17-6,21 (m, 0,5H, CHS); 7,08-7,15 (m, 0,5H, CF₃CH); 7,19-7,24 (m, 0,5H, CF₃CH).

RMN¹³C (δ, ppm) CDCl₃, 100 MHz)

17,3 (0,5xCH₃CH₂); 18,4 (0,5xCH₃CH₂); 28,0 (0,5xCH₂CH₂CH₂); 28,4 (0,5xCH₂CH₂CH₂); 29,1 (0,5xCH₂C=O); 29,2 (0,5xCH₂C=O); 30,4 (0,5xCF₃CHClCH₂); 30,6 (0,5xCF₃CHClCH₂); 43,1 (0,5xCH₂N); 43,5 (0,5xCH₂N); 44,3 (q, *J* = 28 Hz, 0,5xCF₃CH); 46,3 (q, *J* = 28 Hz, 0,5xCF₃CH); 57,5 (0,5xCHS); 58,4 (0,5xCHS); 70,5 (0,5xCH₂CH₃); 70,6 (0,5xCH₂CH₃); 127,4 (q, *J* = 275 Hz, 0,5xCF₃); 128,4 (q, *J* = 275 Hz, 0,5xCF₃); 177,8 (0,5xC=O); 178,3 (0,5xC=O); 218,1 (0,5xC=S); 220,1 (0,5xC=S).

IR (ν, cm⁻¹)(CCl₄)

2926; 2335 ; 1702 (C=O); 1260; 1114; 1049.

Masse (IC, NH₃)

352 (MH⁺); 369 (MNH₄⁺).

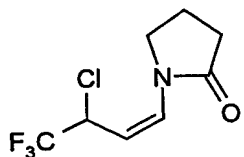
Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	37,66	4,60
	Trouvé (%)	37,63	4,49

5

TRANSFORMATION DES ADDUITS

Exemple 51 :

10 1-(3-Chloro-4,4,4-trifluoro-but-1-ènyl)-pyrrolidin-2-one

 $C_8H_9ClF_3NO$ $M = 227,62 \text{ g.mol}^{-1}$ Réaction :

Une solution de xanthate de l'exemple 50 (200 mg, 0,57 mmol) dans le chlorobenzène (5 mL) est portée au reflux pendant 2h. Le brut réactionnel est
15 ramené à température ambiante puis concentré sous pression réduite avant d'être purifié.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (dichlorométhane-méthanol 98/2).

Produit :

20 Huile jaune pâle.

Rendement :

Quantitatif

RMN¹H (δ , ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

25 2,07-2,12 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂); 2,45-2,53 (m, 2H, CH₂C=O); 2,87-2,93 (m, 2H, NCH₂); 4,69-4,77 (m, 1H, CF₃CH); 6,75 (dd, $J_1 = 13,3 \text{ Hz}$, $J_2 = 6,1 \text{ Hz}$, 1H, CH=CHN); 7,41 (d, $J = 13,3 \text{ Hz}$, 1H, NCH=CH).

RMN¹³C (δ , ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

22,3 (CH₂CH₂CH₂); 28,8 (CH₂CO); 33,4 (CH₂N); 45,1 (q, $J = 28$ Hz, CF₃CH); 115,1 (CH=CHN); 119,1 (NCH=CH); 141,5 (q, $J = 275$ Hz, CF₃); 174,3 (C=O).

IR (ν , cm⁻¹)(CCl₄)

5 2926; 2854 ; 2359 ; 1741 (C=O); 1699 ; 1594 ; 1460 ; 1407; 1362; 1193.

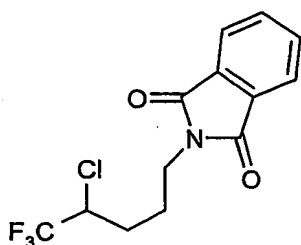
Masse (IC, NH₃)

228 (MH⁺); 244 (MNH₄⁺).

10	Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
		Calculé (%)	42,22	3,99
		Trouvé (%)	42,09	3,87

15 Exemple 52 :

2-(4-Chloro-5,5,5-trifluoro-pentyl)-isoindole-1,3-dione



C₁₃H₁₁ClF₃NO₂ M= 305,69 g.mol⁻¹

Réaction :

A une solution, préalablement dégazée au reflux sous argon, du xanthate
 20 adduit de l'exemple 44 (134 mg, 0,32 mmol) dans le propan-2-ol (2 mL) est
 additionné du DLP à raison de 10 mol% (26 mg, 0,032 mmol) toutes les heures.
 La réaction est arrêtée après 13h de reflux et addition de 110% de DLP (140 mg,
 0,35 mmol). Le milieu réactionnel est alors ramené à température ambiante et
 concentré sous pression réduite avant d'être purifié.

25 Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 2/98).

Produit :

Cristaux translucides.

Rendement :

78%

RMN¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

- 5 1,57-1,63 (m, 2H, CF₃CHClCH₂) ; 2,26-2,32 (m, 2H, CH₂CH₂N); 3,93-4,02 (t, J = 6,5 Hz, 2H, CH₂N); 7,17-7,23 (m, 1H, CF₃CH); 7,62-7,71 (m, 2H, H_{Ar}.(C_qCH=CH)); 7,73-7,84 (m, 2H, H_{Ar}.(C_qCH=CH)).

RMN¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100 MHz)

- 10 25,1 (CH₂CH₂N); 28,5 (CF₃CHClCH₂); 39,8 (CH₂N); 49,5 (q, J = 31 Hz, CF₃CH); 123,5 (2xCH_{Ar}.(C_qCH=CH)); 125,0 (q, J = 281 Hz, CF₃); 133,5 (2xC_{qAr}.); 148,5 (2xCH_{Ar}.(C_qCH=CH)); 168,8 (2xC=O_{Ar}.).

IR (ν, cm⁻¹)(CCl₄)

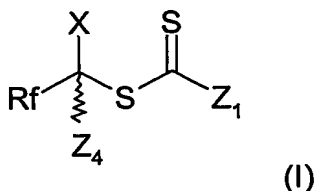
- 15 2940; 1774; 1502; 1408; 1373; 1346; 1245; 1167; 1127.

Masse (IC, NH₃)307 (MH⁺); 323 (MNH₄⁺).

20	Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
		Calculé (%)	51,08	3,63
		Trouvé (%)	51,01	3,58

REVENDICATIONS

1. Composé de formule générale (I) :



5 dans laquelle

- X représente un groupe donneur par effet mésomère ;

- Z₁ représente un groupe choisi parmi :

(i) les groupes alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,

10

(ii) un groupe -OR^a ou -SR^a dans lequel R^a est un groupement choisi parmi :

- un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, ou bien une chaîne polymère ;

15

- un groupement -CR^bR^cPO(OR^d)(OR^e) dans lequel :

- R^b et R^c représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, perfluoroalkyle, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, ou bien encore un groupement -NO₂, -NCO, CN, ou un groupement choisi parmi les groupements de type -R^f, -SO₃R^f, -OR^f, -SR^f, -NR^fR^g, -COOR^f, -O₂CR^f, -CONR^fR^g, -NCOR^fR^g, dans lesquels R^f et R^g désignent chacuns, de façon indépendante, un groupement alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalcényle, cycloalcynyle, aryle, éventuellement condensé à un hétérocycle, alkaryle, arylalkyle, hétéroaryle,

20

25

- ou bien R^b et R^c forment ensemble avec l'atome de carbone auxquels ils sont rattachés un groupement C=O ou C=S ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; et

30

- R^d et R^e représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical répondant à une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ;
- 5 • ou bien R^d et R^e forment ensemble une chaîne hydrocarbonée comportant de 2 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un groupement choisi parmi $-O-$, $-S-$ et $-NR^h-$; où R^h répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ;
- 10 (iii) un groupement $-NR^iR^j$, dans lequel :
 - R^i et R^j , représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, ester, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien encore un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; ou
 - 15 - R^i et R^j forment ensemble une chaîne hydrocarbonée, comportant de 2 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un groupement $-O-$, $-S-$, ou $-NR^h-$, où R^h répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ,
- 20 - Z_4 représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou cycloalkyle, et
- R_f représente
 - (i) un atome d'halogène, de préférence le fluor ;
 - 25 (ii) fluoroalkyle ;
 - (iii) un radical aryle poly- ou per-halogéné, ou
 - (iv) un radical choisi parmi R_A-CF_2 , $R_A-CF_2-CF_2-$, $R_A-CF_2-CF(CF_3)-$, $CF_3-C(R_A)F-$ et $(CF_3)R_A-$ avec R_A choisi parmi un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés
 - 30 ou les hétérocycles,

et les sels de tels composés.

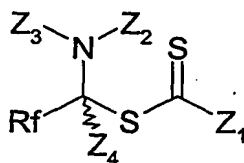
2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que X représente un groupe $-NZ_2Z_3$, $-OZ_5$ ou un atome d'halogène (Hal), où

- Z_2 et Z_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe choisi parmi les alkyles, cycloalkyles, aryles, et les groupements électroattracteurs, étant entendu que l'un au moins des radicaux Z_2 et Z_3 présente avantageusement un effet électroattracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote auquel ils sont liés,

- Z_2 et Z_3 peuvent être liés pour former un hétérocycle avec l'atome d'azote,

- Z_5 représente un atome d'hydrogène, un groupe choisi parmi les alkyles, cycloalkyles, aryles ou les groupements électroattracteurs vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'oxygène auquel il est lié.

3. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale (Ia) :

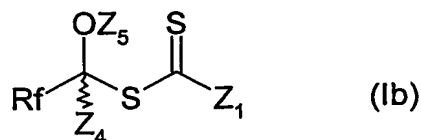


Formule (Ia)

dans laquelle Z_1 , Z_2 , Z_3 , Z_4 et R_f sont tels que définis dans les revendications 1 à 2.

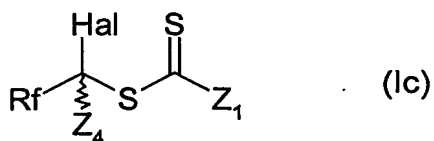
4. Composé selon la revendication 3, dans laquelle Z_2 et Z_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe choisi parmi les alkyles, cycloalkyles, aryles, et les groupements électroattracteurs, étant entendu que l'un au moins des radicaux Z_2 et Z_3 présente avantageusement un effet électroattracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote auquel ils sont liés.

5. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale (Ib) :



dans laquelle Z₁, Z₄, Z₅ et Rf sont tels que définis dans les revendications 1 à 2.

6. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il répond à la
5 formule générale (Ic) :



dans laquelle Rf, Z₁, Z₄ et Hal sont tels que définis dans les revendications 1 à 2.

7. Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce
10 que Z₄ est un atome d'hydrogène.

8. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce que Rf est un groupement perfluoroalkyle ou un radical aryle
poly- ou perhalogéné comportant au moins un atome de fluor.

15

9. Composé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le groupement
perfluoroalkyle est le radical trifluorométhyle.

10. Composé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5 et 7 à 9,
20 caractérisé en ce que Z₅ ou l'un au moins des groupements Z₂ et Z₃ représente
un groupement électroattracteur, comme les groupes acyle, aroyle, carboxyle,
alkyloxy-carbonyle, aryloxy-carbonyle, aralkyloxy-carbonyle, carbamoyle,
alkylcarbamoyl, arylcarbamoyl, cyano-, sulfonyl, alkylsulfonyl, arylsulfonyl.

- 25 11. Composé selon la revendication 10, caractérisé en ce que Z₅ ou l'un au
moins des groupes Z₂ et Z₃ représente un groupement électroattracteur acyle,
alkoxy-carbonyl ou aralkyloxy-carbonyl.

12. Composé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le groupement électroattracteur est choisi parmi les groupes acétyle, t-butoxycarbonyle et benzyloxycarbonyle.

13. Composé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que l'autre groupe Z_2 ou Z_3 représente un atome d'hydrogène.

14. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que Z_1 représente un groupement $-OR^a$, R^a étant tel que défini dans la revendication 1.

15. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que R^a représente un groupement alkyle.

16. Composé selon l'une quelconque des revendications 2, 6 à 9, 14 et 15, caractérisé en ce que le groupement Hal est un atome de chlore.

17. Composé selon l'une quelconque des revendications 2, 5, 7 à 9, 14 et 15, caractérisé en ce que Z_5 est un atome d'hydrogène.

18. Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il s'agit :

- du dithiocarbonate S-[1-(N-acétylamino)-2,2,2-trifluoroéthyl]-O-éthyle ;
- du diester de O-éthyle et de S-1-benzoylamino-2,2,2-trifluoro-éthyle de l'acide dithiocarbonique ;
- de l'ester d'O-éthyle et de S-(1-hydroxy-2,2,2-trifluoro-éthyle) de l'acide dithiocarbonique ;
- de l'ester d'O-éthyle et de S-(1-acétyl-2,2,2-trifluoro-éthyle) de l'acide dithiocarbonique ;
- de l'ester de 1-éthoxythiocarbonylsulfanyl-2,2,2-trifluoro-éthyle de l'acide benzoïque ;
- de l'ester de O-éthyle et de S-1-chloro-2,2,2-trifluoro-éthyle de l'acide dithiocarbonique.

19. Procédé de préparation d'un composé de formule (Ib) dans laquelle Z_5 est différent de H comprenant :

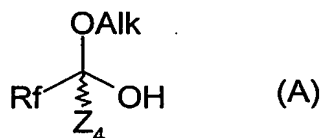
- a. la mise en œuvre d'un composé tel que défini à la revendication 17 et d'un composé Z_5 -Y, où M désigne un sel de métal alcalin et Z_5 est tel que défini dans les revendications 2, 5, 10 à 12 et Y désigne un groupe partant ; et éventuellement
- b. la récupération du produit obtenu.

20. Procédé de préparation d'un composé de formule (Ic) comprenant :

- a. la mise en œuvre d'un composé tel que défini à la revendication 17 en présence d'un agent d'halogénéation ; et éventuellement
- b. la récupération du produit obtenu.

21. Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 17 comprenant :

- a) la mise en œuvre d'un composé de formule (A) :



avec un acide minéral et un composé $\text{MS}-(\text{C}=\text{S})-\text{Z}_1$ où Z_1 est tel que défini dans les revendications 1 à 18 et M désigne un métal alcalin et Alk désigne un groupe alkyle ; et le cas échéant

- b) la récupération du produit obtenu.

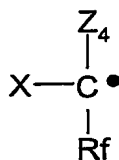
22. Procédé de préparation d'un composé de formule (Ia), ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

- a) une substitution nucléophile de la fonction alkoxyde de l'hémiacétal $\text{Rf}-\text{C}(\text{OAlk})(\text{OH})\text{Z}_4$ (A) par addition d'un dérivé $\text{Z}_2\text{Z}_3\text{NH}$ de façon à obtenir un composé de formule $\text{Rf}-\text{C}(\text{NZ}_2\text{Z}_3)(\text{OH})\text{Z}_4$, où Alk désigne un groupe alkyle et où Rf, Z_2 , Z_3 sont tels que définis dans les revendications 1 à 18,
- b) une halogénéation de la fonction hydroxyle du composé obtenu à l'issue de l'étape (a),

- c) une substitution du groupement halogène introduit dans l'étape (b) par un dérivé thiocarbonylsulfanyle sous forme de sel de métal alcalin, MS-(CS)-Z₁, où Z₁ est tel que défini dans les revendications 1 à 18 et où M désigne un métal alcalin.

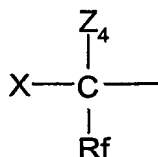
5

23. Utilisation d'un composé de formule (I) en synthèse organique radicalaire, à titre de source de radicaux :



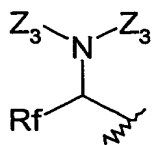
- 10 24. Utilisation selon la revendication 23, caractérisée en ce qu'il s'agit de l'utilisation d'un composé de formule (Ia), à titre de source de radicaux (Z₂Z₃N)(R_f)(Z₄)C•.

- 15 25. Utilisation selon la revendication 23 pour introduire sur une oléfine un groupement :

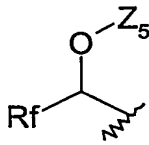


26. Utilisation selon la revendication 25, pour introduire un groupement (Z₂Z₃N)(R_f)(Z₄)C- sur une oléfine.

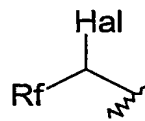
- 20 27. Utilisation selon la revendication 25 pour introduire sur une oléfine un des groupements suivants :



(1a)

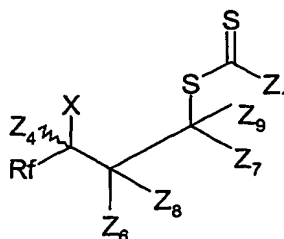


(1b)



(1c)

28. Composé de formule (II) :



Formule (II)

dans laquelle :

- X représente un groupe donneur par effet mésomère ;

5 - Rf représente

(i) un atome d'halogène, de préférence le fluor ;

(ii) halogénoalkyle ;

(iii) un radical aryle poly- ou per-halogéné, ou

10 (iv) un radical choisi parmi $R_A\text{-CF}_2$, $R_A\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$, $R_A\text{-CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-}$, $\text{CF}_3\text{-C}(\text{R}_A)\text{F-}$ et $(\text{CF}_3)\text{R}_A\text{-}$ avec R_A choisi parmi un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,

- Z_1 et Z_4 sont tels que définis dans les revendications 1 à 18,

15 - Z_6 , Z_7 , Z_8 et Z_9 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, une chaîne polymère, un groupe $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-OR}^k$, $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH(OR}^k\text{)(OR}^l\text{)}$, $\text{CH(OR}^k\text{)(OR}^l\text{)-}$, $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-SR}^k$, $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-SO}_3\text{R}^k$, $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-NO}_2$, $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-CN}$, $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-R}^k$, $\text{-[(CH}_2\text{)}_m\text{-P(O)(OR}^k\text{)(OR}^l\text{])}$, $(\text{CH}_2\text{)}_m\text{-SiR}^k\text{R}^l\text{R}^m$, $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-COOR}^k$, $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-NCOR}^k$, $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-NR}^k\text{R}^l$, dans lesquels :

• R^k , R^l et R^m désignent chacun de façon indépendante un groupe alkyle, acyle, aryle, alcényle, alcynyle, aralkyle, alkaryle, alkylsulfonyle, arylsulfonyle, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle,

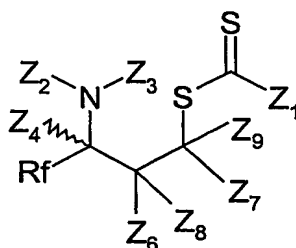
25 • ou bien R^k et R^l forment ensemble avec l'atome auquel ils sont rattachés, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle;

• m désignant un nombre entier supérieur ou égal à 1,

ou bien Z_6 , Z_7 , Z_8 et Z_9 forment deux à deux un ou plusieurs cycle(s) hydrocarboné(s) ou hétérocycle(s), les groupes Z_6 , Z_7 , Z_8 et Z_9 ne formant pas de cycle étant choisis parmi les radicaux précités.

- 5 29. Composé selon la revendication 28, dans laquelle X représente $-NZ_2Z_3$, $-OZ_5$ ou Hal, où Z_2 , Z_3 , Z_5 et Hal sont tels que définis dans les revendications 2 à 18.

30. Composé selon l'une quelconque des revendications 28 ou 29, caractérisé
10 en ce qu'il répond à la formule (IIa) :



Formule (IIa)

dans laquelle Z_1 , Z_2 , Z_3 , Z_4 , Z_6 , Z_8 , Z_9 , Z_7 et Rf sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 28 ou 29.

15

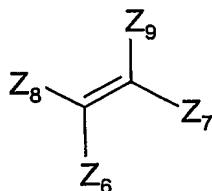
31. Composé selon l'une quelconque des revendications 28 à 30 choisi parmi les composés suivants:

- l'ester de l'acide S-[1-(2-acétylamino-3,3,3-trifluoro-propyl)-4-oxo-pentyl] dithiocarbonique ester O-éthylique,
- 20 - l'ester de l'acide S-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl] dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide 3-acétylamino-1-éthoxythiocarbonylsulfanyl-4,4,4-trifluoro-butyle acétique,
- l'ester de l'acide S-(3-acétylamino-4,4,4-trifluoro-1-triméthyl-silanylméthyl-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique,
- 25 - l'ester de l'acide S-(3-acétylamino-1-cyanométhyl-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide S-(3-acétylamino-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique,

- l'ester de l'acide S-[3-acétylamino-1-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-ylméthyl)-4,4,4-trifluoro-butyl] dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide (4-acétylamino-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyl)-phosphonique diéthylique,
- 5 - l'ester de l'acide 4-acétylamino-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyl acétique,
- l'ester de l'acide S-[3-acétylamino-4,4,4-trifluoro-1-(2-oxo-pyrrolidin-1yl)-butyl] dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide S-[3-acétylamino-1-[(4-bromo-phényl) méthane-sulfonyl-amino]-méthyl]-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester
- 10 O-éthylique,
- l'ester de l'acide dithiocarbonique S-[1-(2-acétylamino-3,3,3-trifluoro-propyl)-2-phényl-cyclopropane] O-éthyle,
- l'ester de l'acide acétique 4-benzoylamino-2-éthoxythio-carbonyl-sulfanyl-5,5,5-trifluoro-butyle,
- 15 - l'ester 4-tertbutyloxycarbamate-2-éthoxythiocarbonyl-sulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentylique de l'acide acétique,
- l'ester O-éthylique S-(3-tertbutyloxycarbamate-1-diéthoxy-méthyl-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithiocarbonique,
- 20 - le diester de O-éthyle et de S-(3-tertbutyl-oxycarbamate-1-diéthoxy-méthyl-4,4,4-trifluoro-pentyle) de l'acide dithio-carbonique,
- l'ester de 3-acétyl-1-éthoxythiocarbonylsulfanyl-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide acétique,
- le diester de O-éthyle et de S-(3-acétyl-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-trifluoro-pentyle) de l'acide dithiocarbonique,
- 25 - l'ester de O-éthyle et de S-(3-acétyl-1-cyanométhyl-4,4,4-trifluoro)butyle de l'acide dithiocarbonique,
- le diester de O-éthyle et de S-1-(2-acétyl-3,3,3-trifluoro-propyl)-4-oxo-pentyle de l'acide dithiocarbonique,
- 30 - l'ester de 4-[4-bromo-phényl)-méthanesulfonyl-amino]-3-éthoxy-carbonylsulfanyl-1-trifluorométhyl-butyle de l'acide acétique,
- le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-4,4,4-trifluoro-1-triméthylsilanylméthylbutyle de l'acide dithiocarbonique,

- l'ester de 4-chloro-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyle de l'acide acétique,
- l'ester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-ylméthyl)-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithio-carbonique,
- 5 - le diester de O-éthyle et de S-1-(2-chloro-3,3,3-trifluoro-propyl)-4-oxo-pentyle de l'acide dithiocarbonique,
- l'ester de diméthyle et de 4-Chloro-2-éthoxythiocarbonyl-sulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyle de l'acide phosphonique,
- le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-cyanométhyl-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithiocarbonique,
- 10 - le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-trifluoro-pentyle de l'acide dithiocarbonique,
- le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-(4-chloro-phénoxyméthyl)-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithio-carbonique,
- 15 - le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-4,4,4-trifluoro-1-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-butyle de l'acide dithiocarbonique.

32. Procédé de préparation d'un composé de formule (II), ledit procédé comprenant la mise en réaction d'un composé de formule (I), avec au moins une oléfine de formule (III) :



Formule (III)

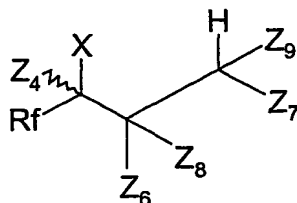
dans laquelle Z_6 , Z_7 , Z_8 et Z_9 sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 28 à 31, en présence d'une source de radicaux libres, dans un solvant organique inerte vis-à-vis des radicaux, et la récupération dudit composé de formule générale (II).

33. Procédé selon la revendication 32, caractérisé en ce que l'oléfine de formule (III) mise en œuvre est choisie parmi : acétate de vinyle, hex-5-èn-2-one,

acétate d'allyle, vinyltriméthylsilane, but-3-ènenitrile, 3,3-diéthoxypropène, diéthyle allylphosphonate.

34. Composé de formule générale (II) susceptible d'être obtenu selon le
5 procédé tel que défini dans les revendications 32 à 33.

35. Procédé de préparation d'un composé de formule générale (IV) :

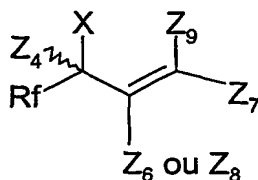


Formule (IV)

dans laquelle X, Rf, Z₄, Z₆, Z₇, Z₈ et Z₉ sont tels que définis dans l'une
10 quelconque des revendications 28 à 31,

ledit procédé comprenant la mise en oeuvre d'un composé de formule (II) selon
l'une quelconque des revendications 28 à 31 dans une réaction de réduction.

36. Procédé de préparation d'un composé de formule générale (V) :

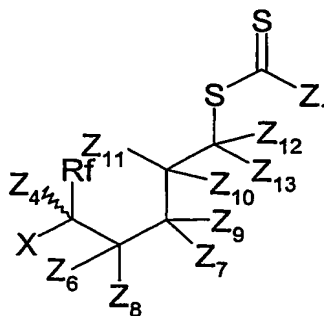


Formule (V)

dans laquelle Rf, X, Z₄, Z₆, Z₇, Z₈ et Z₉ sont tels que définis dans les
revendications 28 à 31,

20 ledit procédé comprenant la mise en oeuvre d'un composé de formule (II) dans
laquelle l'un au moins des groupes Z₆ et Z₈ représente un atome d'hydrogène
selon l'une quelconque des revendications 28 à 31 dans une réaction
d'élimination.

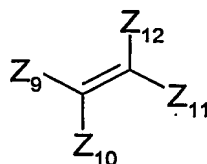
25 37. Procédé de préparation d'un composé de formule générale (VI) :



Formule (VI)

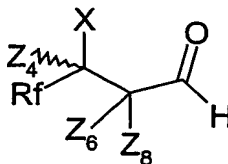
dans laquelle Rf, X, Z₄, Z₆, Z₇, Z₈ et Z₉ sont tels que définis dans les
 5 revendications 28 à 31, Z₁₀, Z₁₁, Z₁₂ et Z₁₃ répondant aux définitions précitées
 pour Z₆, Z₇, Z₈ et Z₉.

ledit procédé comprenant la mise en oeuvre d'un composé de formule (II) selon
 l'une quelconque des revendications 28 à 31 dans une réaction d'addition
 radicalaire sur une oléfine de formule:



10

38. Procédé de préparation d'un composé de formule générale (VII) :



Formule (VII)

15 dans laquelle Rf, X, Z₄, Z₆, Z₈ sont tels que définis dans les revendications 28
 à 31,

ledit procédé comprenant la mise en réaction d'un composé de formule (II)
 dans laquelle Z₇ et Z₉ représentent chacun un atome d'hydrogène et un
 groupement acyloxy, en présence d'un acide organique ou minéral.

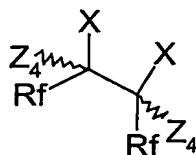
20

39. Composé choisi parmi:

- le *N*-[3-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-trifluorométhyl-allyl] acétamide,

- le *N*-[4-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-1-trifluorométhyl-butyl]acétamide,
- l'ester de l'acide *S*-{1-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-ylméthyl]-2,2-diéthoxy-éthyl} dithiocarbonique ester *O*-éthylrique,
- le *N*-[1-(5-bromo-1-méthanesulfonyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-ylméthyl)-2,2,2-trifluoro-éthyl]-acétamide,
- le *N*-(3,3-diméthoxy-1-trifluorométhyl-propyl)-acétamide,
- l'ester de l'acide *S*-{2-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl]-1-triméthylsilanylméthyl-éthyl} dithiocarbonique ester *O*-éthylrique,
- *N*-[1-(5-éthoxy-2-oxo-[1,3]dithiolan-4-ylméthyl)-2,2,2-trifluoro-éthyl]-acétamide,
- l'ester 4-benzoylamino-5,5,5-trifluoro-butylique de l'acide acétique,
- 4-acétyl-5,5,5-trifluoro-pent-1-ène,
- l'ester de 1-[5-bromo-1-méthanesulfonyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-ylméthyl)-2,2,2-trifluoro-éthyle] de l'acide acétique,
- l'ester de 2-benzoxy-3,3,3-trifluoro-1-trifluorométhyl-propyle de l'acide benzoïque,
- 1-(3-chloro-4,4,4-trifluoro-but-1-ényl)-pyrrolidin-2-one,
- 2-(4-chloro-5,5,5-trifluoro-pentyl)-isoindole-1,3-dione.

40. Composé de formule générale (VIII) :



Formule (VIII)

dans laquelle X et Z₄ sont tels que définis dans les revendications 1 à 18 et R_f représente

- (i) un atome de fluor ;
- (ii) un fluoroalkyle ;
- (iii) un radical aryle poly- ou per-halogéné, ou

- (iv) un radical choisi parmi $R_A\text{-CF}_2$, $R_A\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$, $R_A\text{-CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-}$, $\text{CF}_3\text{-C}(\text{R}_A)\text{F-}$ et $(\text{CF}_3)\text{R}_A\text{-}$ avec R_A choisi parmi un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles.

5

41. Composé selon la revendication 40, dans laquelle X représente NZ_2Z_3 ou OZ_5 , Z_2 , Z_3 et Z_5 étant tels que définis dans les revendications 2 à 18.

10

42. Composé selon la revendication 41 dans laquelle X représente $\text{-NZ}_2\text{Z}_3$.

15

43. Procédé de préparation d'au moins un composé de formule générale (VIII) tel que défini dans l'une des revendications 40 à 42, ledit procédé comprenant une étape de dimérisation radicalaire d'un composé de formule générale (I) tel que défini dans les revendications 1 à 18, et la récupération dudit composé de formule (VIII).